Konstruktion einer neuen Diffusionswasserstoffelektrode und Messungen an Wasserstoffhalogenketten mit Diffusionselektroden

von

Alfred Schmid
aus Glarus

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

Stuttgart 1923

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft

Konstruktion einer neuen Diffusionswasserstoffelektrode und Messungen an Wasserstoffhalogenketten mit Diffusionselektroden

von

Alfred Schmid
aus Glarus

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

Stuttgart 1923

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. F. Fichter

PROF. DR. H. HASSINGER
Dekan

Basel, den 13. Juni 1922

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Gedächtnis
meines lieben, verstorbenen Vaters
HENRI SCHMID
Chemiker-Kolorist

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung 5
B. Ausführung 8
1. Die Wasserstoff-Chlorkette 8
2. Die Gaselektroden 11
A. Bisherige Konstruktionen 11
B. Die Neukonstruktion der Wasserstoffelektrode 12
C. Herstellung der Wasserstoffelektrode 18
D. Experimenteller Nachweis der Porosität elektrolytisch abgeschiedenen Platins 24
E. Weiteres über Sorption von Wasserstoff durch Platin und über passives Platin 36
F. Die neuangeordneten Wasserstoffhalogenketten und ihre Potentiale 40
G. Abhängigkeit des Potentials von der Temperatur 44
H. Untersuchungen über die Belastungsmöglichkeit einer Diffusionswasserstoffelektrode 49
I. Bestimmung der Neutralisationswärme aus den Spannungen der Wasserstoffhalogenkette in alkalischer Lösung 52
K. Weitere Verwendung der Diffusionswasserstoffelektrode und technischer Ausblick 54
Zusammenfassung der Resultate 56

A. Einleitung.

Die Hauptaufgabe der Technik und der technischen Wissenschaften, die Umwandlung der Energien mit maximalem Nutzeffekt, stößt bei der Umwandlung der Wärmeenergie als solche in mechanische oder elektrische Energie, wie dies in der Wärmekraft- bzw. wärmeelektrischen Maschine (Thermoelement) angestrebt wurde, auf große Schwierigkeiten, und zwar nicht aus technischen Gründen, sondern aus einer zwingenden Gesetzmäßigkeit, welche diese Umwandlung beherrscht, und die im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (Carnot 1824 und Clausius 1850) ihren Ausdruck findet.

Da nun diese durch die Thermodynamik gegebenen Schranken überall da in Kraft traten, wo es galt, freie Wärmeenergie in andere Energieformen umzuwandeln, schien der einzig noch offene Weg der quantitativen Energieumformung der Versuch, die „potentielle" Wärmeenergie, wie sie chemisch reaktionsfähigen Körpern innewohnt, direkt in elektrische Energie umzuwandeln und so den Weg über die freie Wärmeenergie und ihre nur begrenzte Umwandlungsfähigkeit zu vermeiden.

Diese Möglichkeit schien in jenen elektrochemischen Anordnungen gegeben, die wir galvanische Elemente oder Ketten nennen, und lange Zeit war man der Meinung, als sei in der Wärmetönung einer chemischen Reaktion direkt das Maß der Affinität und der daraus zu gewinnenden elektrischen Energie zu sehen, und die elektromotorische Kraft nach der Thomsonschen Formel:

$$E = \frac{U}{23046} \text{ Volt}$$

zu berechnen, bis der wahre Sachverhalt von Helmholtz in seiner Gleichung:

$$E = \frac{U}{23046} + T\frac{dE}{dT}$$

festgelegt wurde, welche besagt, daß auch hier nicht alle Energie als elektrische Energie zu gewinnen ist, sondern immer ein, wenn auch kleiner Bruchteil als Wärmeenergie Q zutage tritt, wie es die Beziehung zum Temperaturkoeffizienten:

$$Q = \frac{T}{23046} \cdot \frac{dE}{dT}$$

verlangt.

Dennoch liegt in der elektromotorischen Betätigung chemischer Energie namentlich bei Brennstoffen (W. Ostwald, Z. Elektrochem. 1. 81. 1894) die einzige und bedeutende Steigerung der Ausnutzung ihrer Energie und somit ein Problem von weittragendster technischer Bedeutung, und so war es ein Hauptziel der Elektrochemie der letzten Jahrzehnte, die Energie der Brennstoffe, insbesondere der Kohle, direkt in einem Brennstoffelement nutzbar zu machen. (Jede Anordnung, welche den Zweck hat, die Energie der Brennstoffe elektromotorisch auszubeuten, nennt man Brennstoffelement.)

Da nun diese einfachste Lösung, z. B. die chemische Energie des Kohlenstoffs, direkt in einem Kohlenstoffelement nicht verwirklicht werden

konnte, tendierten seit der Entdeckung der Gaselemente (Gasketten) durch Grove im Jahre 1893 (Phil. Mag. Ser. [3], **14**. 129. 1841) die Versuche dahin, die kalorische Energie elektromotorisch wirksamer Gase in einem Brennstoffelement auszubeuten.

Betreffs der Entdeckung Groves und der darauf folgenden Arbeiten durch Schönbein (Pogg. Ann. **47**. 101) und Matteuci, sowie der Entwicklung der Theorie der Gasketten durch Beetz (Pogg. Ann. **77**. 505. 1894; Wied. Ann. **5**. 1. 1878), Morley (Phil. Mag. [5]. **5**. 272. 1878), Pierce (Wied. Ann. **8**. 98. 1878) und später durch Van't Hoff, Arrhenius, Nernst (Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen, Phys. Chem. **4**. 129. 1889 und Nernst, Theoretische Chemie, Lehrbuch), Ostwald, Le Blanc (Z. phys. Chem. **12**. 351. 1893) verweise ich auf die Arbeiten über Gasketten von J. Smale (Z. phys. Chem. **14**. 577—621. 1894; Lab. Ostwald) und E. Bose (Z. phys. Chem. **34**. 730. 1900), dessen Arbeit eine gründliche Literaturübersicht aufweist.

Da nun auch die Versuche von Borchers (Z. Elektrochem. **4**. 42. 1897), Bucherer (Z. Elektrochem. **3**. 192. 1896), Mond und Langer (Z. Elektrochem. **4**. 131. 1897), Haber und neuerdings auch K. A. Hoffmann, Gaselemente mit Kohlenoxydgas eventuell auch Kohlenwasserstoffen zu betreiben, praktisch ohne Erfolg blieben (wobei namentlich Haber das Verdienst eines theoretisch einwandfreien Kohlenoxydelementes gebührt, während sich die Verhältnisse in den schwer reproduzierbaren Arbeiten von K. A. Hoffmann noch nicht ganz übersehen lassen), blieb als einzig realisierbare Kette die Knallgaskette und ihre Analoga übrig, bei der sich jedoch bei allen bisherigen mannigfachen Versuchen die große praktische Schwierigkeit der Erlangung einer genügend hohen Reaktionsgeschwindigkeit an den Elektroden, insonderheit bei den komplizierten Vorgängen an der Anode, bisher noch nicht überwinden ließ.

Erst ein Ersetzen des chemisch trägen Sauerstoffs durch ein Halogen als anodisch wirksames Element rückte die Möglichkeit einer praktischen Verwirklichung einer Gaskette, und zwar der Chlor-Knallgaskette, in greifbare Nähe (Nernst, D.R.P. 259 241. 1913).

Neben den längstbekannten Oxydations- und Reduktionsketten (Nernst, D.R.P. 264 026 und 265 424. 1912; E. Baur und A. Gläßner, Z. Elektrochem. **9**. 538. 1903), welche bisher noch keine praktische Durchbildung erfahren haben, scheint die Lösung des Problems des Brennstoffelementes durch die Chlor-Knallgaskette der aussichtsreichste Weg.

Die Möglichkeit liegt umso näher, als das betreffende Halogen aus der entstehenden Halogenwasserstoffsäure leicht zurückgewonnen und in den Prozeß zurückgeleitet werden kann.

Die Chlor-Wasserstoffkette wurde in neuerer Zeit namentlich im Laboratorium Prof. Förster, und zwar von den Herren A. Nobis (Diss. Dresden 1909) und H. Stötzer (Diplomarbeit Dresden 1911), untersucht, auf deren gründliche und mannigfache Arbeiten später noch des öfteren einzugehen sein wird. Allerdings ist es auch ihnen nicht gelungen, eine praktisch realisierbare Wasserstoff-Chlorkette weder als Brennstoffelement noch zur Regenerierung von Salzsäure aus den reichen Chlormengen der Alkalielektrolyse unter Gewinnung von elektrischer Energie als Nebenprodukt zu schaffen.

Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Fr. Förster für das mir erwiesene Entgegenkommen und die freundliche Überlassung der betreffenden Dissertation meinen wärmsten Dank auszusprechen, insbesondere aber für die Besorgung der Abschrift der noch nicht im Druck erschienenen Arbeit des verstorbenen Herrn Stötzer.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war eine gründliche theoretische und experimentelle Untersuchung aller Verhältnisse der Wasserstoff-Halogenketten. Dabei ist es gelungen, durch die Klarlegung aller Einzelvorgänge eine völlig neue Wasserstoffelektrode zu konstruieren, die nicht nur durch ihre Leistung und ihren Nutzeffekt der Wasserstoff-Chlorkette eine entscheidende technische Bedeutung gibt, sondern auch eine Reihe präziser Messungen und Kurvenaufnahmen an der Wasserstoff-Halogenkette in besonders einfacher Weise durchzuführen erlaubte.

B. Ausführung.

Erstes Kapitel.

Die Wasserstoff-Chlorkette.

Unter einer Wasserstoff-Halogenkette im allgemeinen versteht man diejenige elektrochemische Anordnung, in der sich Wasserstoff kathodisch und ein Halogen Chlor, Brom oder Jod anodisch elektromotorisch betätigen. Da über die Wasserstoff-Brom- und namentlich über die Wasserstoff-Jodkette bisher nur geringe Daten vorliegen, sollen die allgemeinen Verhältnisse zuerst an der Wasserstoff-Chlorkette als dem wichtigsten Vertreter der Reihe besprochen werden. Die Wasserstoff-Brom- und Wasserstoff-Jodkette haben wir in der Folge ebenfalls durchgemessen; sie werden in einem späteren Kapitel einzeln ausführlich besprochen.

Unter der Wasserstoff-Chlorkette (auch Chlor-Knallgaskette) versteht man eine Anordnung, in welcher Wasserstoff und Chlor an unangreifbaren Elektroden unter Bildung von elektrischer Energie zu Chlorwasserstoffsäure zusammentreten und sich dabei wie Metalle elektromotorisch betätigen, indem sie selbst als Ionen in Lösung gehen entsprechend dem Schema:

$$H_2 \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,(-)$$
$$Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl' + 2\,(+).$$

Daß dabei tatsächlich die Salzsäurebildung den stromliefernden Prozeß darstellt, zeigen die Bestimmungen der E.M.K. bei verschiedenen Säurekonzentrationen aus den HCl-Drucken derselben durch F. Dolezalek (Z. phys. Chem. **26**. 321. 1906 und Friedrich Dolezalek, Diss. Göttingen 1898, I. Teil).

Da molekularer Wasserstoff elektromotorisch unwirksam ist, muß dieser aktiviert werden, was durch Lösen in bestimmten Metallen (z. B. Platin oder Palladium) geschieht. Ein so mit Wasserstoff gesättigtes Metallblech verhält sich ganz wie ein Wasserstoffblech.

Chlor ist an jeder unangreifbaren Elektrode (blankes Platin, Kohle, Graphit usw.) elektromotorisch wirksam.

Für die Wasserstoff- sowohl wie für die Chlorelektrode gilt die Formel von Nernst, welche die Spannung aus der Lösungstension P und dem osmotischen Druck p zu ermitteln erlaubt:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}.$$

Für die Abhängigkeit der Lösungstension P vom Gasdruck T entwickelt Bose (Z. phys. Chem. **34**. 724. 1900) die Formel:

$$P = K \cdot \sqrt[v]{p}$$

oder in Worten: die Lösungstension eines v-atomigen Gases ist proportional der v-ten Wurzel aus dem Gasdruck.

Die Kette wird so gebaut, daß Wasserstoff an platiniertes Platin und Chlor an eine unangreifbare Elektrode zugeleitet wird, welche beide direkt mit dem Elektrolyten Salzsäure in Berührung stehen. Um eine Mischung der Gase zu verhüten, sind Kathode und Anode durch ein Diaphragma getrennt.

Was nun die Versuche über praktisch verwendbare Wasserstoff-Chlorketten anbelangt, so sollen kurz die allgemeinen Richtlinien skizziert werden, welche für die Anordnung bestimmend sind.

Die erste große Schwierigkeit, die sich bei dem Bestreben, Gasketten größere Ströme zu entnehmen, zeigt, ist die, den stromliefernden Prozeß an den Elektroden mit genügender Geschwindigkeit vor sich gehen zu lassen. Den durch mangelhafte Reaktionsgeschwindigkeit an einer Elektrode erzeugten Spannungsabfall bezeichnet man als chemische Polarisation. Um den hemmenden Wirkungen der chemischen Polarisation entgegenzuwirken, gibt es im Prinzip hauptsächlich drei Wege: Die Anwendung von Katalysatoren, die geometrische Vergrößerung der an der Reaktion beteiligten Elektrodenoberfläche und die Steigerung der Temperatur, die allerdings bei Ketten mit negativen Temperaturkoëffizienten, wie bei der HCl-Kette das Potential erniedrigt.

Betrachten wir die Chlor-Knallgaskette in bezug auf ihre chemische Polarisation, so bietet wohl die Chlorelektrode die kleinste Schwierigkeit, da sowohl gasförmiges wie im Elektrolyten gelöstes Chlor mit genügender Geschwindigkeit reagieren.

Die eigentliche Hemmung durch chemische Polarisation liegt vielmehr an der Wasserstoffelektrode, deren Leistungsfähigkeit von der spezifischen katalytischen Kraft des Elektrodenmaterials und der in der Zeiteinheit aktivierten Gasmenge begrenzt ist. Die Schwierigkeit, eine stets gesättigte Wasserstoffelektrode zu erhalten, besonders bei der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs in den Elektrolytflüssigkeiten, wird später erörtert.

Außer der ungenügenden Reaktionsgeschwindigkeit können noch Konzentrationsänderungen sowohl im Elektrolyten als auch in dem in ihm gelösten Gase Störungen im stromliefernden Prozeß hervorrufen. Diese als Konzentrationspolarisation bezeichnete Erscheinung kann in unserem Falle durch die mechanische Wirkung genügend starker Gasströme und geeigneter Rührwerke eliminiert werden. Dabei bleibt noch eine andere Art der Konzentrationsänderung bestehen, nämlich die, welche durch die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen hervorgerufen wird, wodurch die Säurekonzentration in den beiden verschiedenen Zellenabteilen verschieden wird. Die zweite Schwierigkeit besteht in der Erreichung eines womöglichst kleinen inneren Widerstandes; nach der Gleichung:

$$\text{Klemmenspannung} = \text{EMK} - J \cdot Wi$$

hängt die nutzbare Spannung besonders bei steigender Stromstärke vom inneren Widerstand der Zelle ab.

Gerade dieses Bestreben nach dem minimalen inneren Widerstand fand in den bisherigen Konstruktionen eine schlechte Lösung. Durch die in ihren Leistungen beschränkte Wasserstoffelektrode ist man erstens an große Dimensionen der ganzen Zelle gebunden, was neben der unumgänglich notwendigen Anwendung eines Diaphragmas den inneren Widerstand der Zelle erhöht.

Was die bisherigen Untersuchungen an der Wasserstoff-Chlorkette betrifft, arbeiteten daran in bezug auf wissenschaftliche Messungen F. I. Smale

(Z. phys. Chem. **14**. 577. 1894; **16**. 562. 1895), Iwan Akunoff (Z. Elektrochem. **7**. 52. 1900), Beetz (Pogg. Ann. **77**. 493. 1849), D. Macaluso (Berichte der Sächs. Ges. D. Wissensch. **25**. 306. 1873), Erich Müller (Z. phys. Chem. **40**. 158. 1902) und Erich Müller (Z. Elektrochem. **8**. 425. 1902).

Die Bestrebungen, eine technisch brauchbare Wasserstoff-Chlorkette zu schaffen, wurden besonders im Laboratorium von Prof. Förster verfolgt, und es soll in Anlehnung an die dort ausgeführten Arbeiten von Nobis (Diss. Dresden 1909) und von Stötzer (Diplomarbeit 1911) das Wesentliche der bisherigen Konstruktionen kurz angegeben werden.

Die dort konstruierten Wasserstoff-Chlorketten bedienten sich als Kathode einer Platinblechanordnung mit großer Oberfläche und Platinmohr-Überzug oder einer platinierten Kohle, welche zur Erzielung großer Oberflächen in ihrer Längsrichtung angesägt wurden. Die Schwierigkeit, eine solche mit feinen Zähnen versehene Elektrode an den tiefliegenden Stellen elektrolytisch zu platinieren (sogenannte Tiefenplatinierung), wurde dadurch überwunden, daß man durch Einführung eines dünnen Platindrahtes als Anode die Stromlinien zwang, auch an die inneren Teile der Elektrode zu gelangen. Die Elektrode besteht aus Kohle (oder Graphit), die ebenfalls durch geeignete Sägeschnitte in eine Großoberflächenelektrode verwandelt ist. Nobis arbeitet mit einem Glastrog von 15 cm Länge, 13 cm Breite und 10 cm Höhe, welcher durch ein Diaphragma aus Pukalscher Masse von 2 mm Stärke geteilt ist. Die Anode war 13 cm lang, 8,5 cm hoch und 2,5 cm stark und von unten nach oben angesägt, so daß ein kammförmiges Gebilde entstand, dessen Zähne 6 cm lang, 2,5 cm breit und 3 mm stark waren. Die Kathode war 13 cm lang, 5 cm breit und 4,5 cm hoch. In ihrer Längsrichtung war sie von unten her mit drei je 0,5 cm breiten und 3,5 cm tiefen Einschnitten versehen. Quer zu diesen großen Einschnitten war sie mit ebenfalls 3,5 cm tiefen und 0,5 mm breiten Einschnitten ausgestattet. Die Zelle faßte 900 ccm 2 n-HCl. Die Gase wurden direkt an die Elektrode geleitet und Beobachtungen bei verschiedener Gasgeschwindigkeit gemacht. Die Höchstleistung einer solchen technischen Zelle von Nobis betrug 0,63 Ampere bei 0,76 Volt Klemmenspannung, bei einem Wasserstoffstrom von 120 Liter/Stunden.

Stötzer, der seine Messungen mit einer Batterie von drei solchen Zellen durchführte, gelang es, diese Werte noch etwas zu steigern; seine Anordnung weist noch ein Rührwerk im Chlorabteil auf.

Es gelang jedoch nicht, eine Steigerung der Ausnutzung des Wasserstoffstromes über 2 % zu erlangen (siehe auch Förster, Elektrochemie wäßriger Lösung, 2. Aufl., S. 192).

Diese schlechte Ausnutzung des Wasserstoffstromes bedingt ein mehrmaliges Hindurchleiten derselben Gase durch die Zellen, wobei ein nicht unbeträchtlicher hydrostatischer Druck zu überwinden ist, während dabei die Gase immer wieder von mitgerissener Salzsäure befreit werden müssen. Auch ein rationelles Resultat in bezug auf wertvolle Endprodukte, nämlich eine hochkonzentrierte chlorfreie Salzsäure, ließ sich bei dieser Anordnung nicht erzielen, obwohl dies eventuell praktisch hätte verwendbar sein können, und zwar zur Salzsäuregewinnung aus den Nebenprodukten der Chloralkalielektrolyse unter Zurückgewinnung von elektrischer Energie zum Badbetrieb.

Erstens ist die Konzentration in den beiden Elektrodenräumen sehr verschieden, zweitens ist es unmöglich, bei den rasch durchstreichenden

Gasen eine Säurekonzentration von über 20 % zu erhalten, und drittens ist die Säure nicht chlorfrei.

Alle diese Schwierigkeiten bedingen einen sehr geringen Nutzeffekt der Kette, so daß sie von den Erbauern selbst als technisch aussichtslos bezeichnet wurde!

Es wäre auch bei der starken Polarisation dieser Gaselektroden kaum jemals ein technischer Erfolg zu erhoffen gewesen, und so galten unsere ersten Untersuchungen den Vorgängen an den Gaselektroden, um so neue Gesichtspunkte zu gewinnen.

Zweites Kapitel.

Die Gaselektroden.

A. Bisherige Konstruktionen.

Wenden wir uns nun des näheren dem Problem der Gaselektroden zu.

Die Beladung einer unangreifbaren Elektrode kann auf zwei Wegen geschehen, entweder indirekt durch Lösung des Gases im Elektrolyten, oder durch direkte Zuleitung des Gases an die Elektroden. Ersteres ist bei der Chlorelektrode der Fall, wo das in reichem Maße im Elektrolyt lösliche Chlor auf diese Weise leicht wirksam gemacht werden kann. Letzteres kommt nur für die Wasserstoffelektrode in Betracht, da bei der schweren Löslichkeit des Wasserstoffs im Elektrolyt der indirekte Weg ausgeschlossen ist. In diesem zweiten schwierigeren Fall ist uns also die Aufgabe gestellt, ein Platinblech, welches zur Vergrößerung seiner Oberfläche platiniert ist, mit molekularem Wasserstoff zu sättigen oder „aufzuladen", wodurch dasselbe den Wasserstoff elektromotorisch aktiviert. Das Elektrodenblech muß also sowohl mit dem Gas als mit dem Elektrolyten in möglichst innige Berührung kommen, damit eine gute Aufladung und Nachlieferung des Wasserstoffs stattfindet. Die bekanntesten Konstruktionen, welche dieses Ziel zu verwirklichen suchten, sind die Schüttelelektroden von Hasselbach (Biochem. Zeitschr. **40**. 451. 1913; siehe auch L. Michaelis' „Wasserstoffionenkonzentration", Lehrbuch, Springer-Verlag) und das Wasserstoffelektrodengefäß von Win. Mansfield Clark (Journ. of Biol. Chem. **23**. 475—486, Washington 1915). Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt L. Michaelis und W. Dawidow (Biochem. Zeitschr. **46**. 131) und Georges Stanley Walpole (Biochem. Journ. **7**. 410—428. 1913), ferner Hendrik Preter Barendrecht (Biochem. Journ. **9**. 66—70. 1915).

Leitgedanke bei all diesen Konstruktionen war erstens eine möglichst große Ausbildung der Elektrodenoberfläche und zweitens eine gute Wasserstoffspeisung durch günstige Leitung des Wasserstoffstroms.

Wir selbst haben am Anfang der Untersuchung diesen einfachsten Möglichkeiten folgend eine neue Anordnung in einer pulsierenden Elektrode getroffen, welche sehr gute Resultate lieferte, die jedoch von den anderen bisher gebrauchten Elektroden weder prinzipiell noch in der Größenordnung ihrer Leistung einen wesentlichen Vorsprung hatte.

Ihre Konstruktion war kurz folgende: Um eine gründliche Bespülung der Elektrode zu erhalten, ließen wir die Flüssigkeitsoberfläche durch Änderung des Druckes im Wasserstoffraum in einem geschlossenen Gefäß auf und ab pulsieren, was praktisch leicht mit einer Wasserstrahlpumpe mit schwachgeöffnetem Hahn unter Zwischenschaltung eines mit Flüssigkeit gefüllten U-Rohres zum Verschluß des Wasserstoffs, erzeugt werden kann. In einem geeigneten Gefäß ist eine spiralförmige Platinblechanordnung aufgehängt, während der Flüssigkeitsmeniskus auf und ab pulsiert, so daß die Elektrode rasch hintereinander vom Elektrolyten und vom Wasserstoff bespült wird. Wesentliche Vorteile dieser Elektrode waren ein minimaler Wasserstoffverbrauch, was bei den notwendigen Reinigungsbedingungen desselben einen großen Vorteil bedeutete, kleine Dimensionen des ganzen Gefäßes und leichte Ermöglichung der Temperaturkonstanz. Doch trotz der äußerst günstigen Wasserstoffbedingungen erfüllte die Elektrode nicht die dementsprechenden Erwartungen, und so bedeutet auch die pulsierende Elektrode keine prinzipielle Umgestaltung, welche erst später nach gründlicher Untersuchung der Verhältnisse möglich war.

B. Die Neukonstruktion der Wasserstoffelektrode.

Worin lag nun der Grund, daß trotz aller konstruktiven Bemühungen die Sättigung des Platins mit Wasserstoff eine so unvollkommene blieb, daß jede technische Bedeutung ausgeschlossen war und der Elektrode nur äußerst geringe Ströme ohne Polarisation entnommen werden konnten?

Bei der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs im Elektrolyt muß, wie schon erwähnt, eine direkte Sättigung des Platins als einziger Weg der Polarisation betrachtet werden (vgl. Nobis, loc. cit.).

Wir sahen nun den Hauptgrund der unvollkommenen Okklusion des durch den Elektrolyten am Platin vorbeiströmenden Wasserstoffs namentlich darin, daß eine innige Berührung des Wasserstoffs mit dem flüssigkeitbenetzten Platin durch die Flüssigkeitshaut ausgeschlossen war, welche sich immer zwischen Elektrode und Gasstrom befindet, so gut die Zuleitung des Gases auch gestaltet sein mag. Schon bei Mond und Langer finden wir die Bemerkung, daß Platinmohr fast völlig seine katalytische Eigenschaft verliert, wenn es naß wird. Diese Einwirkung des Platinmohrs durch Wasser ist natürlich nicht im Sinne eines Katalysatorgiftes aufzufassen, vielmehr liegt sie nur darin, daß die Wasserschicht eine innige Berührung zwischen Gas und Platinmohr verhindert.

Um nun einen neuen Weg zur Beladung von Platinmohr mit Wasserstoff zu finden, welcher diese Schwierigkeit umgeht, war ein Versuch ausschlaggebend, den das Arbeiten mit der pulsierenden Elektrode mit sich brachte und den wir seiner entscheidenden Bedeutung halber später oft wieder zu erwähnen haben. Wir wollen ihn deshalb als den Grundversuch bezeichnen.

In dem oben erwähnten Elektrodengefäß der pulsierenden Elektrode befindet sich ein um die Horizontalachse spiralförmig gedrehtes etwa 1 cm hohes Platinblech. War nun der Hahn, durch welchen die Druckpulsationen in den Wasserstoffraum gelangen, geschlossen, so konnte es eingerichtet werden, daß der Flüssigkeitsmeniskus bald unten, bald oben an der Platinspirale stehen blieb, so daß ein Teil des Bleches in den Elektrolyten tauchte, während ein anderer Teil mit dem Gasraum in Berührung war. Es war

nun naheliegend, bei diesen verschiedenen Stellungen Spannungsablesungen mit gleichzeitigen Belastungen zu unternehmen, und dabei stellte sich folgende hochinteressante Tatsache heraus, die von größter Wichtigkeit war.

Wir unternahmen es, zu ermitteln, mit welcher minimalen Oberfläche der Elektrode sich eine bestimmte konstatierte Stromausbeute eben noch herstellen ließ. Dabei hat sich herausgestellt, daß ein tieferes Eintauchen der Elektrode ihre Wirkung nur wenig steigerte. Es zeigte sich auch, daß die Stromwirkung rapid sank, sobald die vom Elektrolyten unberührte Oberfläche unter ein gewisses Minimum sank, das in keinem Verhältnis zur berührten Oberfläche stand, ja daß sogar ein völliges Eintauchen der Elektrode ihre Leistung bald völlig aufhob. Ferner zeigte sich jedoch, daß auch ohne Pulsationen eine stetige Stromlieferung stattfand, wenn eine in den Elektrolyt tauchende Platinelektrode an ihrer oberen trockenen Hälfte in den Gasraum ragte.

Lange nach diesen Versuchen und ihrer theoretischen Deutung, die für uns sehr wertvoll war, fanden wir einen ähnlichen Versuch in quantitativer Form in der Arbeit von Nobis, die uns Anfang Sommersemester 1921 durch Herrn Prof. Förster zugestellt wurde. Trotz der dort geschilderten sinnreichen Versuchsanordnung und einiger einfacher Schlüsse, die aus den Tatsachen gezogen wurden, fehlt bei Nobis eine wirklich erschöpfende Ausbeute dieser wichtigen Beobachtung in theoretischer und praktischer Beziehung.

Die Versuche von Nobis, die wir später wiederholten, unterscheiden sich von den unseren nur dadurch, daß während des Versuchs weiter Wasserstoff durch den Elektrolyt strömt, während der Versuch auch ohne dies gelingt, besonders wenn die in den Gasraum ragenden Partien trocken gehalten werden. Aus Gründen der Priorität sei jedoch betreffs dieser Versuche auf die Arbeit Nobis (Diss. Dresden 1909) verwiesen. Es wird dort das Einzelpotential der Wasserstoffelektrode gegen eine Bezugselektrode von der Zusammensetzung Hg/Hg_2SO_4 in 2 n-H_2SO_4 mit der Poggendorf-Ostwaldschen Kompensationsmethode bestimmt. Dabei war die Minimalbreite des unbenetzten Flächenstückes der Elektrode 2 mm; unterhalb dieser Breite sank die Stromstärke rapid. Folgende Angaben geben ein Bild der Erscheinung:

Breite des unbenetzten Stückes der Elektrode	Stromstärke
mm	M. A.
3,0	10
2,0	10
1,5	9
1,0	7
0,5	3

Daraus geht eine klare Abhängigkeit der Stromlieferung von der Größe der in den Gasraum ragenden Fläche hervor, die insofern wirksam zu sein scheint, als sich auf ihr Wasserstoff verdichtet oder auf irgend eine Weise in die benetzten Gebiete fortgeleitet zu werden scheint (vgl. Nernst und Lessing, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1902, 146 und Chem. Zentr. 1902. 2. 241; J. Eggert, Z. Elektrochem. 1915. 27. 349).

Dieses eigenartige und überaus wichtige Verhalten des Platins brachte es mit sich, daß wir uns näher mit dem Problem der Okklusion befaßten und die bei dem Versuch beobachteten Erscheinungen mit den bisherigen mannigfachen Beobachtungen auf diesem Gebiete in Einklang zu bringen suchten. Obwohl bei unseren Untersuchungen Experiment und Vorstellung Hand in Hand gingen, mag es der Darstellung zur Klarheit verhelfen, wenn wir in folgendem zuerst die uns wesentlichen Verhältnisse am Platin schildern und erst nachher unsere Auffassungen an mannigfachen Experimenten beweisen. Wir beginnen diese Erörterungen mit einer Übersicht über die bisherigen Versuche, die über Okklusion gemacht wurden, zur allgemeinen Orientierung.

Die ersten genaueren Untersuchungen über das Phänomen der Absorption von Gasen durch Metalle, insonderheit des Wasserstoffs durch Platin oder Palladium stammen von Graham aus dem Jahre 1866, der diese Erscheinung mit dem Namen Okklusion kennzeichnete. Seitdem haben mannigfache Forschungen und Untersuchungen diesen Gegenstand näher beleuchtet und sein Wesen zu erkennen versucht in bezug auf Absorption, Oberflächenverdichtung und Diffusion, und wir wissen heute, daß die Fähigkeit, Wasserstoff aufzunehmen, sich auf die Elemente der fünften, sechsten und siebten Periode des periodischen Systems nach Werner ausbreitet: Tantal, Palladium, Nickel, Eisen, Kobalt, Kupfer, Platin, Vanadin, Niob, Thorium, Neodym, Praseodym und Samarium. (Über den interessanten Zusammenhang von Okklusionsfähigkeit und magnetischem Charakter des Metalles siehe Donald P. Smith, Journ. phys. Chem. **23**. 186—202, University Princeton.)

Die ersten Versuche über Durchdringbarkeit der Metalle durch Gase (namentlich H_2) stammen von Deville und Troost (Compt. rend. **56**. 977; **57**. 894. 695. 1860; Deville, Compt. rend. **59**. 102. 1864) und von Cailletet (Compt. rend. **58**. 327. 1057. 1864; Compt. rend. **60**. 344 usw.); betreffend Literatur siehe E. Bose (Z. phys. Chem. **34**. 710. 1900).

Es galt nun die wichtige Frage zu beantworten, ob bei der Okklusion des Wasserstoffs (siehe auch A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, Z. phys. Chem. **82**. 519. 1913: Die Sorption von Wasserstoff durch Palladium) durch Platin oder Palladium eine chemische Verbindung vorliegt, wofür Berthelot (Compt. rend. **94**. 1377 und Ann. Chim. phys. [5]. **30**. 519) mit seinen Formeln $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ usw. und Troost und Hautefeuille mit der Auffassung der übersättigten Hydride (Comp. rend. **78**. 686. 1874) eintraten, oder ob es sich um eine Lösung des Gases im Metall handelte, was nach den Arbeiten von Hoitsema (Z. phys. Chem. **17**. 1. 1895) über die Bestimmungen der Gasspannung in mit Wasserstoff gesättigtem Palladium immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewann.

Auch die Annahme einer bloßen Oberflächenverdichtung verlor durch die mannigfaltigen Diffusionsversuche von Deville und Troost, Cailletet, Crova (Fortschr. d. Physik **26**. 480. 1864), Ramsay (Phil. Mag. **38**. 206. 1894) und die Versuche von Root im Helmholtzschen Laboratorium über die Diffusion von elektrolytisch an Platin abgeschiedenem Wasserstoff in innere Schichten der Elektrode (Pogg. Ann. **9**. 416. 1876) an Wahrscheinlichkeit.

Für weitere Kenntnisse dieser Frage, insonderheit für ihre historische Entwicklung, verweise ich auf Hoitsema (loc. cit.) und besonders auf die treffliche Arbeit von E. Bose (Z. phys. Chem. **34**. 701. 1900) und seine gründlichen Literaturzusammenstellungen.

Nach allen Resultaten der heutigen Forschung in bezug auf diese Frage darf wohl mit Sicherheit festgestellt werden, daß es sich bei jener Vereinigung von Platin und Wasserstoff, welche ein Aktivieren des letzteren zur Folge hat, tatsächlich um eine feste Lösung des Gases im Metall im Sinne van't Hoffs handelt. Diese den Wasserstoff elektromotorisch aktivierende echte Lösung erschöpft die tatsächlichen Möglichkeiten keineswegs.

Bei dem oben erwähnten Grundversuch wurde nun beobachtet, daß die Bedeutung der unbenetzten Fläche bei Anwendung von blankem Platin an Stelle des platinierten — wobei selbstverständlich die Wirksamkeit der ganzen Anordnung sinkt — dennoch in ihrer relativen Wirkung ganz ungeheuer beeinträchtigt wird, ja sogar kaum mehr beobachtet werden kann.

Ferner hat bei verschiedenen Versuchen die verschieden erzeugte platinierte Oberfläche bei der besagten Grenzwirkung ganz unverhältnismäßig verschiedene Wirkungen hervorgebracht, wobei die Änderung der Versuchsanordnung bei der Platinierung oft unmerklich, oft sogar unwillkürlich und von so geringer Art war, daß sie nicht genau reproduziert werden konnte. Dabei wurde jede Verunreinigung der Platinierung aufs sorgfältigste vermieden.

Schließlich wurde, wie schon angedeutet, die Wirkung des in den Gasraum ragenden Platinmohrs überhaupt vernichtet, wenn dasselbe mehrere Tage völlig in den Elektrolyt tauchte, was darauf schließen läßt, daß das mit Flüssigkeit vollgesogene Platinmohr die Eigenschaft, Wasserstoff fortzuleiten, verliert, indem die dies besorgenden Poren mit Flüssigkeit ausgefüllt sind.

In der Fortleitung des Gases durch das Platinmohr vom Gasraum in die benetzte Oberfläche der Elektrode haben wir demnach eine Erscheinung von besonderer Bedeutung zu sehen, indem hier eine bestimmte Art der Diffusion stattfindet, die sich von der Okklusion, der Diffusion durch echte Lösung prinzipiell unterscheidet, und es ist unschwer einzusehen, daß diese Erscheinung in der besonderen porösen Struktur des Platinmohrs ihren Sitz hat, wofür auch spricht, daß die Erscheinung im blanken Platin nicht auftritt.

Wer nun in der Technik des Platinierens einige Erfahrung besitzt, dem ist es bekannt, welche Schwierigkeiten es mit sich bringt, ein bestimmtes tiefschwarzes und festhaftendes Mohr abzuscheiden, und wie oft unmerkliche Abänderungen der Versuchsbedingungen den gewünschten Erfolg vereiteln und das Mohr entweder zu staubförmig und nicht haftend oder statt des samtschwarzen Niederschlages ein schmutziges kompaktes Platingrau entsteht.

Dies legt den Gedanken nahe, daß das Platinmohr keine bestimmte Modifikation des Platins darstellt, sondern nur einen Ausschnitt aus dem Band der Möglichkeiten darstellt, das von kristallinem, also völlig porenfreiem Platin einerseits und staubförmigem Platin anderseits begrenzt wird. Innerhalb dieser beiden Grenzen jedoch ändert sich die Struktur des amorphen Platins kontinuierlich, wobei die Porosität vom Mohr bis zum kristallinen Platin stetig abnimmt und das Platin immer mehr metallisches Aussehen zeigt. Es ist uns nun durch das Mittel der elektrolytischen Platinabscheidung, wie die nachher beschriebenen Experimente zeigen, gelungen, Platin von jedem beliebigen Porengrad herzustellen und genau zu reproduzieren und auf mannigfachen Wegen nachzuweisen, wie auch

Niederschläge, welche dem bloßen Auge völlig kompakt erscheinen, noch homogen mit mikroskopischen Poren durchsetzt sind.

Sollte nun die Eigenschaft des Mohrs, Wasserstoff durch seine Poren zu leiten, nur eine Eigenschaft dieser bestimmten Struktur sein, obwohl der Grund dieser Durchdringungsmöglichkeit — die Porosität — nicht an das Platinmohr allein gebunden ist? Sollte nicht vielmehr diese Erscheinung bei allen Formen amorphen Platins möglich sein, bei welchen noch eine, wenn auch nur mikroskopische Porosität nachzuweisen ist! Nachfolgende Experimente beantworteten diese Frage in dem Sinn, daß die Porendiffusion, die sich also wesentlich von der Diffusion durch echte Lösung unterscheidet, überall da auftritt, wo nach unserer Methode metallisches Platin elektrolytisch abgeschieden wurde.

Platin kann also durch elektrolytische Abscheidung mit jedem wenn auch noch so feinen Grad der Porosität versehen werden, welche eine Diffusion von Wasserstoff erlaubt, welche nichts mit der echten Lösung des Gases im Metall zu tun hat.

Wir sehen im Platinmohr also keine charakteristische Modifikation, sondern nur eine Form des amorphen Platins, in welchem die Porosität so weit getrieben ist, daß der metallische Charakter vollständig verschwindet.

Betrachten wir nun, nachdem wir wissen, daß wirklich porenfreies Platin nur in den seltensten Fällen vorliegt, noch einmal das Problem der Okklusion von diesem Gesichtspunkte aus.

Obwohl die Tatsache einer echten Lösung des Wasserstoffs im Metall unbestritten bleibt, müssen wir neben dieser Erscheinung noch eine andere Art von Durchdringung von Wasserstoff und Platin unterscheiden, welche durch die mögliche Porosität des Platins bedingt ist und welche, wie wir sehen werden, weniger für die Mengenverhältnisse des gelösten Platins als vielmehr für die Diffusionsverhältnisse von Bedeutung ist; letztere sind nun aber für die Frage der Wasserstoffelektrode von entscheidender Bedeutung.

Es sei uns gestattet, bevor wir zur Besprechung der diese Behauptung beweisenden Experimente eingehen, der Klarheit der weiteren Darlegung halber diese Unterscheidung mit Begriffen zu belegen, deren wir uns im Laufe der weiteren Ausführungen bedienen wollen.

Die Aufnahme von Wasserstoff oder anderen Gasen in Metallen, z. B. Platin oder Palladium, nennen wir ohne spezielle Unterscheidung der Art dieser Vereinigung, also die alle Möglichkeiten fassende Erscheinung nach dem Vorschlage Mc Bains (Phil. Mag. [6]. **18**. 916. 1909) eine S o r p t i o n. Diese Erscheinung zerfällt nun in zwei scharf zu unterscheidende Vorgänge, die allerdings bei Wasserstoff und amorphem Platin immer nebeneinander stattfinden.

Betrachten wir zuerst das rein mechanische Eindringen von Wasserstoff in die mikroskopischen Poren von amorphem Platin. Diesen Vorgang bezeichnen wir mit „A b s o r p t i o n“, und zwar in Anlehnung an den allgemeinen und typischen Vertreter dieser Erscheinung, nämlich die Porenabsorption der Kohle. Die „Fortpflanzung dieser Absorption“, wenn man so sagen darf, oder besser die Diffusion des Gases durch diese mikroskopischen Poren nennen wir „K a p i l l a r d i f f u s i o n“. Sie wäre zu vergleichen mit dem Eindringen einer Flüssigkeit in die Poren eines feinen Schwammes, und es ist anzunehmen, daß bei dem freiwilligen Eindringen eines Gases in die feinen Poren gewisser Substanzen der Kapillarität verwandte physikalische Erscheinungen vorliegen.

In dem zweiten Fall einer echten Lösung von Wasserstoffgas in kompaktem Platin, d. h. einem Eindringen von Wasserstoffmolekülen in die intramolekularen Räume des Metalls, behalten wir den Namen „Okklusion" bei, der ja ursprünglich für diese für Metalle typische Erscheinung, welche eine Aktivierung des Gases bis zur elektromotorischen Betätigung zur Folge hat, geprägt wurde, und in dieser Bedeutung und nur in derselben sollte er an die ersten Anregungen Grahams erinnernd erhalten bleiben.

Die Diffusion der Gasmoleküle in diesen intramolekularen Räumen des Metalls, bei welcher nur die kinetische Energie der Moleküle die Fortbewegung besorgt, nennen wir „Molekulardiffusion". Sie wäre zu vergleichen mit der Diffusion eines gelösten Salzes in einer Lösung nach den Stellen geringerer Konzentration.

Obwohl zwischen diesen beiden Erscheinungen auch Übergänge möglich sind, unterscheiden sie sich doch scharf, und gerade die Charakteristik der mit ihnen verbundenen Eigenschaften kann das Wesentliche noch deutlicher zeigen:

I. Im ersten Falle, der Absorption, geschieht die Aufnahme des Gases rasch und in großen Mengen; die Diffusionsgeschwindigkeit ist groß, und eine eigentliche katalytische Aktivierung bis zur elektromotorischen Betätigung findet nicht statt. Das durch Absorption festgehaltene Gas ist physikalisch gesprochen nur lose gebunden und kann mit der Luftpumpe im Gegensatz zum okkludierten Gase leicht entfernt werden (Versuche von A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, Z. phys. Chem. **82**. 519. 1913). Die Sorption von Wasserstoff durch Palladium werden wir später besprechen (S. 38).

Wie schon erwähnt, ist der typische Vertreter der absorbierenden festen Körper die Kohle, welche bekanntlich nicht die geringste elektromotorische Wirkung mit Wasserstoffgas hervorbringt, jedoch auch bei gewissen Reaktionen durch die katalytische Wirkung der Verdichtung beschleunigend wirkt.

II. Im zweiten Falle, der Okklusion, geschieht die Aufnahme des Gases langsam in geringen Mengen, ganz wie bei der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten, und die entsprechende Diffusionsgeschwindigkeit ist gering. Diese Art der Lösung erzeugt das Phänomen der elektromotorischen Aktivierung des Gases. Das Gas ist mit dem Metall fest verbunden und kann mit der Luftpumpe nur schwer entfernt werden (vgl. die Ausführung weiter unten, S. 38).

Die Sorption von Wasserstoff in Metall besteht also praktisch aus zwei zusammenwirkenden Erscheinungen, wovon die Absorption namentlich zur raschen Sättigung des Platins bei der Wasserstoffelektrode von Bedeutung ist, während die Okklusion die elektromotorische Aktivierung hervorruft.

Bevor wir diese Anschauung auf weitere Erscheinungen am Platin anwenden, seien nun die unsere Annahme beweisenden Versuche geschildert.

Experimentelles.

An diesem Punkt angelangt, wollen wir zunächst die Beschreibung der neukonstruierten Wasserstoffelektrode[1]) vornehmen, zu welcher vorliegende Untersuchung geführt hat.

Wie uns der Grundversuch lehrte, zerfällt die Aufgabe, die die Wasserstoffelektrode zu erfüllen hat, in zwei Teile:

[1]) Zum Patent angemeldet.

1. Das Wasserstoffgas muß auf irgend eine Weise die Oberfläche der Elektrode berühren.

2. Das Gas muß durch ein katalytisches Metall aktiviert werden.

Erstere Aufgabe erfüllte sich im Grundversuch durch Diffusion von Wasserstoff durch trockenes Platinmohr in die benetzte Grenzzone, wo Platinmohr und Elektrolyt zusammenstoßen.

Nachdem nun experimentell die Porositätsverhältnisse des Platins untersucht waren und namentlich nachdem es durch ausgedehnte Versuche geglückt war, metallischem, amorphem Platin eine beliebige Porosität zu erteilen, lag die Möglichkeit zu einem prinzipiellen Umbau der Elektrode nahe. Der zu verwirklichende Gedanke war der: Statt das Gas durch eine breite trockene Mohrschicht auf einem relativ langen Diffusionsweg längs der Elektrodenwand zu einer nur sehr schmalen aktiven Zone zuzuleiten, wobei nur der kleinste Teil der Elektrode zur eigentlichen Stromlieferung herangezogen werden konnte, war das neue Bestreben, den Diffusionsweg möglichst kurz zu halten und die ganze Oberfläche der Elektrode elektromotorisch zu betätigen. Dies kann auf folgendem Wege erreicht werden: Das Gas dringt von innen der Elektrode durch eine dünne Schicht geeignet hergestellten porösen Platins in die mit dem Elektrolyt in Berührung stehende Schicht, sättigt dieselbe mit Wasserstoff und aktiviert so ihre ganze Oberfläche. Wählt man die Schicht möglichst dünn, so ist der Diffusionsweg sehr kurz und die durch Diffusionszuleitung aktivierte Fläche sehr groß!

Diese Aufgabe wird praktisch so gelöst, daß eine poröse, metallische, amorphe Platinschicht auf eine ebenfalls poröse und innen ausgebohrte Kohle elektrolytisch abgeschieden wird und so der Wasserstoff von innen her erst durch die Kohleporen und zweitens durch die mikroskopischen Poren des Platins dringt, dasselbe vollkommen durchsetzt und so zur elektromotorischen Betätigung gelangt. Als Trägermaterial für die Platinschicht kann im Prinzip jedes poröse, leitende Material dienen, doch eignet sich dazu vorzüglich gute, glasharte Retortenkohle (wie dieselbe für Bogenlampen verwendet wird), auf welcher nach unserer Methode hergestellte dünne Platinschichten festhaftend niedergeschlagen werden können. Die Stromentnahme geschieht durch die Kohle. Von innen her dringt mit geringem Überdruck der Wasserstoff in das mikroskopisch poröse Metall, durchdringt dasselbe bis zur vollkommenen Sättigung, während der Elektrolyt nicht tiefer in die zu feinen Poren einzudringen vermag und so der Übelstand der zu weiten Poren des Platinmohrs, welche sich durch Benetzen vollsogen, überwunden ist und die Elektrode beliebig lang im Elektrolyt bleiben kann, ohne ihre Porosität einzubüßen.

Nach dieser allgemeinen Beschreibung wollen wir nun des näheren auf die Erzeugung des feinkörnigen Platinniederschlags eingehen und im nächsten Abschnitt die experimentellen Bedingungen mitteilen.

C. Herstellung der Wasserstoffelektrode.

Verfahren zur Erzeugung poröser metallischer Platinüberzüge auf Kohle.

Die Art der Herstellung dünner, metallischer Platinüberzüge auf Kohle, welche die Eigenschaft haben, Wasserstoffgas nicht auf dem Wege einer echten Lösung, sondern durch geeignete Porosität durchzulassen, wurde

durch lange Versuchsserien mit systematisch wechselnden Bedingungen, wobei über hundert Elektroden hergestellt wurden, ermittelt (Fig. 1).

Der Weg zu diesem Ziel lag in der elektrolytischen Platinierung, wo durch die Änderung der Stromdichte und anderer Versuchsbedingungen weitgehend auf die Struktur des Niederschlags eingewirkt werden kann, was wir einer ausgedehnten Untersuchung unterzogen.

Es seien die allgemein experimentell ermittelten Gesichtspunkte angegeben, nach welchen die Platinierung geleitet werden muß und welche uns über die Art des Einflusses der verschiedenen Faktoren Aufschluß gegeben haben.

Bei der elektrolytischen Erzeugung von metallischen Niederschlägen liegen in bezug auf Kohle als Grundmaterial bisher nur wenige experimentelle Daten vor.

Fig. 1. Die ersten Gaselektroden.

Die uns durch das Problem einer neu anzuordnenden Wasserstoffelektrode gestellte Aufgabe war, diejenige Zwischenstufe zwischen einer metallisch dichten Platinhaut und dem Platinmohr zu finden, welche in bezug auf Leitfähigkeit, Haltbarkeit und Saugwirkung gegen Flüssigkeiten die Eigenschaften des kompakten Metalls hat, sich aber in bezug auf Porosität dem Platinmohr nähert und Wasserstoffgas in großen Mengen diffundieren läßt.

Im allgemeinen wird die Struktur eines elektrolytisch abgeschiedenen Platinniederschlages durch folgende Bedingungen bestimmt.

1. Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Kohle: Umso feinkörniger, härter und mechanisch glatter poliert die zu platinierende Oberfläche ist, umso dichter wird der Niederschlag, wie überhaupt immer eine geringe Tendenz besteht, sich der Struktur der Grundlage anzuschließen.

2. Je wärmer die Lösung, umso dichter der Niederschlag, wobei jedoch ein Kochen der Lösung das Korn vergröbert.

3. An Platinchlorid arme Lösungen wirken auf die Erzielung metallischer Niederschläge begünstigend.

4. Umso größer die Stromdichte, umso lockerer das entstehende Metall.

5. An rotierenden Elektroden wird der Niederschlag dichter.

6. Um keine mohrartigen Niederschläge zu erhalten, darf kein Wasserstoff kathodisch abgeschieden werden.

7. Die Beimengung von Fremdsubstanzen zum Elektrolyt wirkt auf die Struktur ein:

Bleiazetat befördert die Mohrbildung.

Schwefelsäure und Zitronensäure wirken der Mohrbildung entgegen.

Bei den Versuchen konnten alle Zwischenstufen beobachtet werden, wie pulverig und leicht abfallendes Metall — leicht haftendes, samtartiges Platinmohr — festhaftendes Platinschwarz — dunkles Platingrau — mattgraues, metallisches Platin — silberweißes Metall und spiegelglänzende Abscheidungen. Um nun die Versuchsbedingungen zu ermitteln, bei welchen die verschiedenen Strukturen entstehen, dienten als Kriterien über die erhaltenen Resultate folgende Mittel:

1. Mikroskopische Untersuchungen.

2. Die Erwärmung durch katalytische Verbrennung von Wasserstoff in atmosphärischer Luft vermittels Durchleiten durch die Elektrode.

3. Die Durchlässigkeit der Schicht für Flüssigkeiten unter Druck.

4. Die Absorption von kathodisch abgeschiedenem Wasserstoff.

5. Vor allem die elektromotorische Wirksamkeit der Elektrode, besonders in bezug auf die dabei entstehende Stromdichte.

Über alle diese Versuche soll weiter unten noch berichtet werden, jedoch ist das letztgenannte Kriterium 5 das wichtigste. Es erwies sich nun vor allem, daß eine rein als festhaftendes Platinschwarz abgeschiedene Substanz ungünstig ist, und zwar jedenfalls aus dem Grunde, weil dieselbe für die Flüssigkeit als Schwamm wirkt.

Zur Erzielung des günstigsten Effektes soll die Platinschicht jedoch nicht für die Flüssigkeit als Schwamm wirken, sondern so dicht sein, daß bei überwiegendem Innendruck die Flüssigkeit nicht ohne weiteres eindringt. Dabei tritt bei gut konstruierten Elektroden, deren Kohle völlig rißfrei war, bei inneren Überdrucken von 1—2 Atmosphären keine Gasperlung ein, so daß nur der elektromotorisch verzehrte Wasserstoff durch die Platinschicht dringt, was einen sehr wesentlichen Erfolg bedeutet.

Ich gebe im folgenden die Versuchsbedingungen wieder, welche die günstigsten Resultate zeitigten und in dieser Form leicht reproduzierbar sind. Als Kohlekern diente die von der Firma C. Conradty in Nürnberg in den Handel gebrachte stabförmige Bogenlampenkohle „Noris", welche sich neben einigen harten englischen Stabkohlen besonders eignet. Es konnte jedoch nur Vorkriegsmaterial verwendet werden, da die Kriegsprodukte aus zu wenig feinem Material gepreßt und deshalb nicht rißfrei sind.

Die Stäbe waren 20 cm lang und 1,1 cm dick ohne Docht und ließen sich auf der Drehbank relativ leicht bearbeiten. Es wurde ihnen die Form gegeben, die aus Fig. 2 ersichtlich ist. Sie wurden mit einem 6 mm weiten Bohrloch versehen, in das eine Glasröhre eingepaßt werden konnte.

Am oberen offenen Ende war eine Rinne eingedreht zur späteren Befestigung des Kontaktes. Nach der Bearbeitung wurden die Kohlen mehrere Stunden mit Natronlauge gekocht und alsdann mit feinem Sand glatt poliert und mit Alkohol abgerieben. Eine so richtig zubereitete Kohle darf auf weißem Filtrierpapier keine Schwärzung mehr zeigen! Dies ist eine Grundbedingung zur Erzielung festhaftender Niederschläge.

Während der Platinierung wird die Kohle noch nicht definitiv eingekittet, um ein Aufsteigen von Elektrolyt bis an die Kontaktstellen zu verhindern, wobei dieselben, wenn nicht aus Platin, angegriffen würden und später die Spannungsmessungen störten. Anstatt gleich in das obere Bohrloch ein Stück Glasrohr mit einem entsprechenden Gummimantel einzukitten und die Elektrode mit einem Kontaktdraht mit dem Rührwerk zu verbinden, wurde in das obere Bohrloch ein etwa 10 cm langer passend dicker Kohlestab leicht eingeschliffen, der in seinem oberen Ende direkt in die Fassung des Messingrührwerks eingespannt werden konnte. Auf diese Weise wurden jede Kontakte aus Fremdmetallen in der Nähe des Bades verhindert, indem das Rührwerk selbst die kathodische Stromzuleitung übernimmt. Dasselbe wurde mit einem regulierbaren Elektromotor von 12 Volt getrieben.

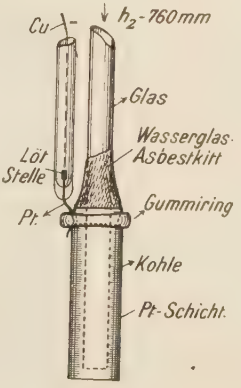

Fig. 2.

Die Kohle dreht sich dabei um ihre eigene Achse (100—300 Touren in der Minute) und taucht in ein Becherglas mit der betreffenden Platinierlösung, das seinerseits in einem Thermostaten hängt, der mit der Gasregulierung nach Ostwald versehen ist. Als Anode kommt nur Platin in Betracht. In den Stromkreis ist ferner ein Milliamperemeter (F. Köhler, Leipzig) und ein Knallgas-Coulombmeter eingeschaltet. Von einer Zwölfvoltbatterie konnte mit geeignetem Widerstand im Nebenschluß jede gewünschte Spannung abgezweigt werden.

Nachfolgende Tabelle gibt einige prägnante Resultate wieder. Elektrode 0 und Elektrode 6 zeigen die zwei Extremwerte, zwischen welchen die günstigsten Elektroden, etwa 1, 2 und 5, liegen. Die beste Stromstärke liegt also bei 10—20 M.A. bei einer Elektrodenoberfläche von 10 cm^2, was eine Stromdichte von 1—2 M.A. pro Quadratzentimeter bedeutet. Die Badtemperatur soll nicht unter 80° fallen. Die Umdrehungszahl 100 Touren pro Minute nicht unterschreiten. Von größter Wichtigkeit ist natürlich die Zusammensetzung des Elektrolyten, die jeweils auf der Tabelle genau angegeben ist. In demselben soll ein Gehalt von 7—10 cm^2 5%igen $PtCl_4$ in 150 cm^3 Lösung nicht überschritten werden. Sehr wichtig ist vor allem der Gehalt an Zitronensäure, der den Minimalwert von 10 cm^3 auf 150 cm^3 Lösung nicht unterschreiten soll. Solche Elektroden sind nach den in den Tabellen gemachten Angaben bei Einhaltung aller Versuchsbedingungen leicht und mit Sicherheit reproduzierbar. Sollte jedoch der Niederschlag nicht mit der gewünschten Struktur ausfallen, so liegt dies meistens an der schlecht zubereiteten Kohlenoberfläche, am Material der Kohle oder an der nicht staubfreien Reinigung. Man kann jedoch einen auf einer schlechten Grundfläche zu dunkel ausfallenden Niederschlag durch mehrmaliges Abreiben der platingrauen Fläche mit Alkohol

Elektrode Nr.	0	1	2	3	4	5	6	Pd	Ir
Stromstärke . .	5 M.A.	10	15—20	25	100	18	100	20	15
Stromdichte . .	0,5 $\frac{\text{M.A.}}{\text{cm}^2}$	1,0	1,5	2,5	10,0	1,8	10,0	2,0	1,5
Umdrehungszahl .	180 p. Min.	200	220	200	180	180	180	190	200
Badtemperatur . .	95°	91	95	95	95	95	93	95	95
Gewicht d. Niederschlags nach dem Coulombmeter .	0,0194 g	0,0466	0,083	0,0233	0,0420	0,0335	0,165	0,0390	0,0650
Zeit	125 Min.	150	180	30	15	60	55	40	160
Zusammensetzung des Elektrolyten	5 cm³ 5% $PtCl_4$	5 cm³ $PtCl_4$	7 cm³ $PtCl_4$	6 cm³ $PtCl_4$	5,5 cm³ $PtCl_4$	6 cm³ $PtCl_4$	15 cm³ $PtCl_4$	5 cm³ 5% Pall.-chlorid (Heräus)	5 cm³ Iridium-chlorid (Heräus)
Auf 175 cm³ Lösung sind beigefügt .	15 cm³ n-Zitronensäure 15 cm³ 2 n-H_2SO_4	10 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	15 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	18 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	15 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	15 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	10 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	10 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ 2 n-H_2SO_4	10 cm³ n-Zitronensäure 10 cm³ n-H_2SO_4
Resultat	Weiß. Stahlglanz. Niederschlag zu dicht. Schlechte Diffusion. Mangelhafte Stromkurve. Polarisation bei 100 M.A.	Metallisch. Silberweiß. Normale Resultate. Polarisation bei 200 M.A.	Silberweiß. Glänzend. Sehr gute Resultate. Polarisationspunkt 260 M.A.	Platingrau. Haftend. Polarisation bei 60 M.A.	Platinmohr. Fällt ab und stäubt. Polarisationspunkt 50 M.A. Die Flüssigkeit des Elektrolyten dringt ein.	Metall. Stahlglanz. Sehr gute Resultate. Polarisation bei 250 M.A.	Platin-schw. Die Elektrode wird geglüht. Siehe Versuch.	Metall. Glänzend. Polarisationspunkt 150 M.A. Wird von den Halogenen angegriffen.	Silberweiß. Polarisationspunkt 200 M.A.

und Leinenlappen unter Beibehaltung der Platinierungsbedingungen so doch schließlich wieder in der gewünschten Form erhalten, und zwar dadurch, daß man immer von neuem auf die abgeriebenen Flächen Metall abscheidet. Wenn also gleich am Anfang der Niederschlag zu dunkel ausfällt, warte man nicht einfach zu, da von selbst der Niederschlag sich bei fortgesetzter Platinierung nur schwer ändert, sondern man unterbreche die Elektrolyse, nehme eine Reinigung der Elektrode vor, bis keine Schwärzung auf weißem Leinenlappen mehr stattfindet, trockne die Elektrode mehrere Stunden auf dem Wasserbad und setze dann mit derselben Elektrode unter denselben Platinierungsbedingungen die Elektrolyse fort. Nach beendeter Platinierung werden die Elektroden längere Zeit mit warmem Wasser ausgewaschen, um das als Katalysatorgift wirkende $PtCl_4$ aus dem Niederschlag zu beseitigen. Wenn das Platinchlorid auch die Wirkung der Elektrode nicht völlig aufhebt, so wirkt es doch auf deren Leistung sehr beeinträchtigend. Dieses Auswaschen geschieht

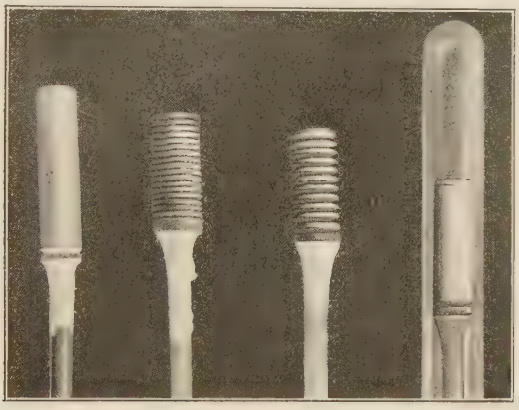

Fig. 3. Wasserstoffelektroden.

so, daß die ganze Elektrode an eine gute Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, die ihren inneren Teil evakuiert, während die platinierte Oberfläche in ein Becherglas mit etwa 70° warmem Wasser taucht. Nach 2—3 Stunden wird diese Waschung unterbrochen und die Elektrode alsdann mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade getrocknet.

Sollte der neuen Elektrode praktische Bedeutung zukommen, so ist es notwendig, der Elektrode bei kleinstem Volumen eine größtmögliche Oberfläche zu geben. Dies geschieht durch geeignetes Einsägen der Kohle (Fig. 3), wie es auch schon von Stötzer und Nobis, wenn auch in anderer Form, nämlich durch Längsrillen vorgeschlagen wurde. Beide Autoren stießen beim elektrolytischen Platinieren dieser ausgesägten Kohle bis in die tiefsten Spalten hinein auf große Schwierigkeiten und mußten zu dem Mittel greifen, die Anode in Form eines dünnen Platindrahtes in die Kerben einzuführen, was umso mühsamer und umständlicher ist, je dünner man die Rillen wählt. Da nun durch Einsägen unserer Elektrode die Oberfläche derselben so wesentlich vergrößert wurde, haben wir versucht, ein einfacheres Verfahren der Tiefenplatinierung zu ermitteln und ohne drahtförmig eingeführte Anode auch die tiefliegendsten Stellen zu erreichen.

Dies ist auf folgende Art einwandfrei gelungen. Man versucht dem Elektrolyt das gleiche oder ein etwas größeres Leitvermögen als der Kohle zu geben, was dadurch geschieht, daß man erstens in sehr heißem Elektrolyten arbeitet und zweitens so lange Schwefelsäure zugibt, bis diese

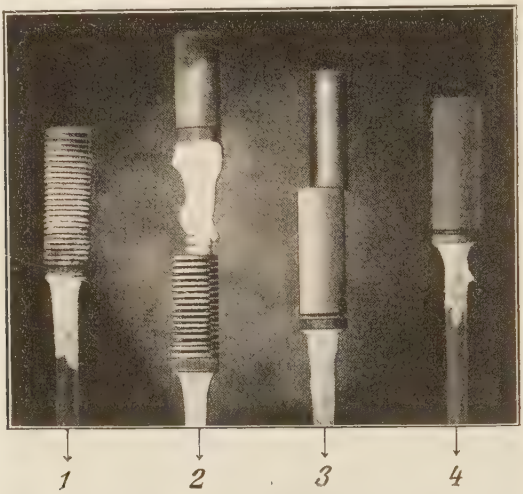

Fig. 4. 1 u. 2 = Großoberflächenelektroden.

Leitfähigkeit erreicht ist und das Metall sich auch in den tiefsten Stellen absetzt. Es ist uns dadurch gelungen, eine Elektrode mit tiefen parallelen Einschnitten dennoch völlig homogen und in der gewünschten Weise zu platinieren (Fig. 4).

D. Experimenteller Nachweis der Porosität elektrolytisch abgeschiedenen Platins.

Die nächste Aufgabe unserer Arbeit war nun, die anfangs theoretisch dargelegten Verhältnisse bei der Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Platins durch Experimente zu beweisen.

Es mußte also nachgewiesen werden, daß die Diffusion von Wasserstoff durch ein nach unseren Angaben elektrolytisch abgeschiedenes Platinmetall tatsächlich auf einer Durchdringung der Poren, also auf Kapillardiffusion beruht und nicht nur eine Diffusion infolge der echten Lösung stattfindet.

Die Methoden, nach welchen diese Porosität des Platins nachgewiesen wurde, und die in den folgenden Kapiteln einzeln besprochen werden sollen, waren folgende:

1. Mikroskopische Untersuchungen im auffallenden Licht.
2. Mikroskopische Photographien der verschiedenen Elektrodenoberflächen, zum Teil nach Herstellung eines Schliffes.
3. Messung der Porenzahl und Porenweite vermittels der mikroskopischen Aufnahmen.
4. Berechnung der Dicke einer Niederschlagsschicht aus Gewicht und spezifischem Gewicht des porösen Platins.
5. Diffusionsversuche mit Wasser durch die Poren des Niederschlags.

6. Versuche, welche die Erwärmung einer gesättigten Wasserstoffelektrode in atmosphärischer Luft durch die katalytische Verbrennung des Wasserstoffs zeigen.

7. Nachweis der vollkommenen Sättigung der Elektrode durch Betätigung derselben in halogenhaltigem Elektrolyten.

8. Veränderung der Struktur des Platins durch Glühen des elektrolytischen Platinniederschlags in der Wasserstoffatmosphäre bei 1400° im Heräusofen. Dabei verliert die Elektrode alle typischen Eigenschaften des elektrolytischen Platins und wird als Diffusionselektrode unbrauchbar.

1. Mikroskopische Untersuchungen der Platinniederschläge im auffallenden Licht.

Bei der Herstellung dieser porösen Platinniederschläge ist das Mikroskop ein unerläßliches Hilfsmittel und war zur Ermittlung der günstigsten Platinierungen unentbehrlich.

Unter dem Mikroskop sind schon bei einfacher Tageslichtbeleuchtung ohne Benutzung der nachher verwendeten Apparatur zur Photographie im auffallenden Licht die verschiedenen Strukturen deutlich erkennbar, wie sie nachher an den Abbildungen erläutert werden.

Um nun gleich nach Beginn der Elektrolyse, d. h. ungefähr im ersten Zehntel der Dauer derselben den Niederschlag zu prüfen, wasche man die Elektrode mit destilliertem Wasser, trockne dieselbe, da bei dünnen Schichten des Niederschlags die Färbung im nassen Zustande dunkler erscheint, und nehme eine mikroskopische Beobachtung vor. Dabei wird am besten bei der Vergrößerung von 50—100fach linear beobachtet; wir arbeiteten mit 90facher Linearvergrößerung. Dabei ist der metallische Charakter deutlich erkennbar und kann leicht vom Mohr unterschieden werden. Wenn die Beobachtung auf der gewölbten Elektrodenoberfläche auch nicht so einfach ist, so läßt sich doch die Porosität schon bei sehr dünnen Niederschlägen erkennen. Eine genaue Prüfung kann jedoch nur durch mikroskopische Photographie der ebenen Bodenfläche der Elektrode geschehen.

2. Mikroskopische Photographien der Elektrodenoberflächen mit und ohne Schliffe.

Die genaue Untersuchung der fertiggestellten Elektrode wurde mit einem mikrophotographischen Apparat von Leitz mit einer Vorrichtung zur Beobachtung im auffallenden Licht vorgenommen (Fig. 5). Die Elektrode wurde an einem Stativ so eingespannt, daß ihre Achse mit der Achse des Mikroskops zusammenfällt. Zur Aufnahme dienten die ebenen Bodenflächen der Elektroden; eingestellt wurde durch Veränderung der Entfernungen Objekt-Objektiv und Okularmattscheibe. Die Belichtungszeit war bei den verschiedenen Vergrößerungen verschieden, betrug jedoch nie mehr als eine Sekunde.

Die Vergrößerung wurde jeweilen mit einem Objektmikrometer bestimmt. Wenn es galt, besonders die Porengröße durch Photographie zu ermitteln, wurde die Oberfläche der Elektrode leicht geschliffen und poliert, was folgendermaßen geschah: Da natürlich nur die ebene Bodenfläche der Elektrode zum Schliff in Betracht kam, wurde die Elektrode so in einem Stativ eingespannt, daß ihre Achse senkrecht zu einer durch elektrischen Antrieb rasch rotierenden Scheibe zu stehen kam. Letztere war mit fein-

stem (Uhrmacher-) Schmirgelpapier (feinster Nummer) überzogen. Der Schleifprozeß dauerte nur sehr kurze Zeit (einige Sekunden), d. h. nur so lange, als es braucht, um die Oberfläche der Elektrode e b e n zu schleifen, was an einem helleren Glanz erkannt wird. Geschieht das Schleifen zu lange, so liegt Gefahr vor, daß die dünne Platinschicht perforiert wird. Bei Elektrode 2 und 5 wurde die Schmirgelscheibe jeweilen 3—4mal kurz etwa 1—2 Sekunden berührt. Alsdann kann die Elektrode an den geschliffenen Stellen durch Bearbeiten mit e i n e m W o l l t u c h, das in der eben für das Schmirgelpapier beschriebenen Weise aufgespannt ist, kurz p o l i e r t werden, wobei nicht zu versäumen ist, daß die Reibungsfläche immer mit d e s t i l l i e r t e m W a s s e r n a ß g e h a l t e n werden muß. Die Abb. 2 und 5 zeigen deutlich die Wirkung des Polierens und Schleifens, wodurch die Poren klar zu sehen sind.

Fig. 5. Apparatur zur Mikrophotographie im auffallenden Licht nach Leitz.

Im folgenden seien ein paar mikrophotographische Bilder typischer Metallniederschläge wiedergegeben.

Abb. 1 stellt die ungeschliffene Oberfläche der Elektrode Nr. 1 dar. Die Stromdichte ist niedrig gehalten, daher der Niederschlag dicht und kompakt gewachsen. Allein die Oberfläche läßt trotzdem die etwas schwammartige Struktur erkennen. Auch kann man in den kleinen Kavernen deutlich die Poren sehen. Äußerlich betrachtet erscheint die Elektrode metallisch und silberweiß (Fig. 6).

Abb. 2 zeigt eine geschliffene Stelle der Elektrode Nr. 2 bei 42facher Linearvergrößerung. Elektrode 2 und 5 stellen die eigentlich günstigsten Platinierungen dar, mit welchen auch die weiter unten beschriebenen Porenmessungen ausgeführt wurden. Die Verdunklung der einen Hälfte auf Abb. 2 rührt von einer ungenauen Zentrierung des Objektes her, die immer ziemliche Schwierigkeiten bereitete. Die Poren sind deutlich sichtbar und durchdringen das Metall h o m o g e n. Die Oberfläche des Objektes liegt in einer Ebene, was ein ziemlich gleichmäßig scharfes Bild ausmacht (Fig. 7).

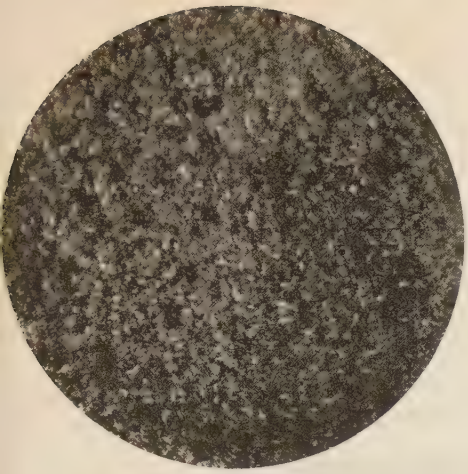

Fig. 6. Abb. 1. Elektrode Nr. 1.

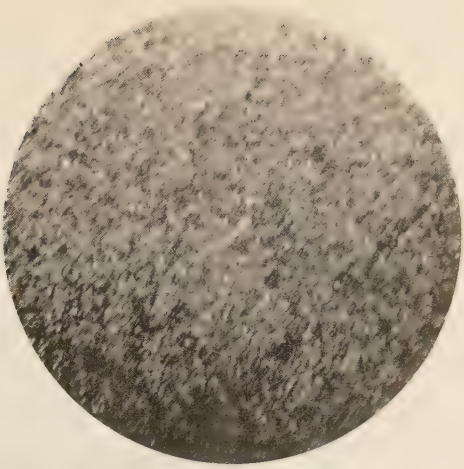

Fig. 7. Abb. 2. Elektrode Nr. 2.

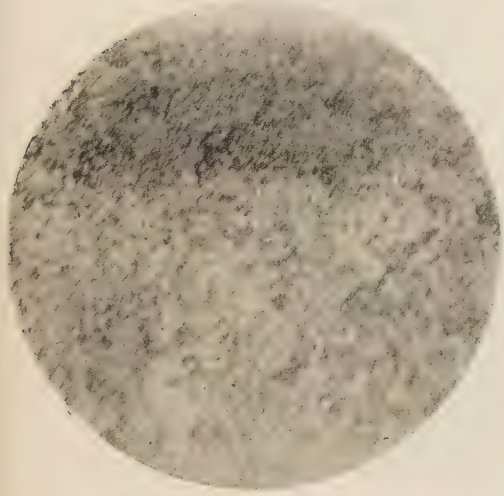

Fig. 8. Abb. 3. Elektrode Nr. 5.

Fig. 9. Abb. 4. Elektrode Nr. 6.

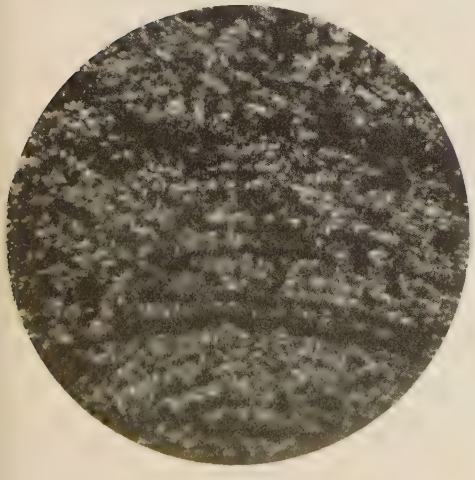

Fig. 10. Abb. 5. Elektrode Nr. 7.

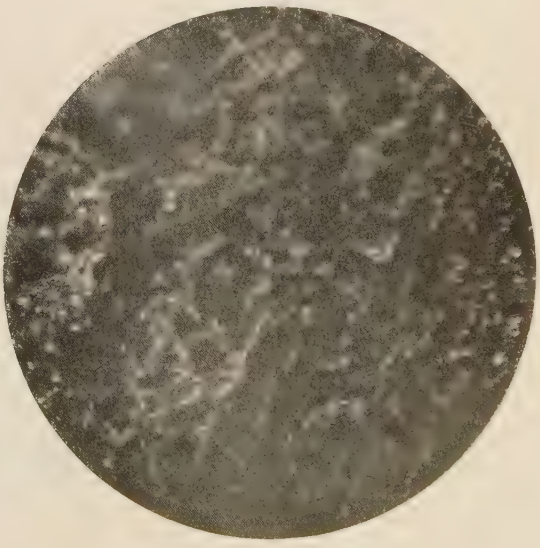

Fig. 11. Abb. 6. Palladiumelektrode.

Abb. 3 zeigt Elektrode Nr. 5 bei einer etwas dünneren, doch sonst gleich dichten Platinoberfläche wie bei 2. Sie ist mit einer Vergrößerung von 44fach linear aufgenommen. Die Belichtungszeit ist etwas geringer, daher das Bild weniger kontrastreich. Dieses Objekt wird später noch einmal bei 440facher Linearvergrößerung zur Ausmessung der Poren besprochen werden (Fig. 8).

Abb. 4 zeigt die Elektrode 6, und zwar nach dem Glühen, was später noch des näheren besprochen wird. Die Vergrößerung ist ziemlich stark, 280fach linear. Vor dem Glühen war der Niederschlag schwammig und grau, was durch die hohe Stromdichte von 100 M.A. hervorgerufen war. Nach dem Glühen bekam die Elektrode wieder einen völlig metallischen Charakter.

Fig. 12. Abb. 7. Elektrode Nr. 5.

wurde silberweiß, war jedoch für Porendiffusion undurchlässig und als stromerzeugende Elektrode unbrauchbar, indem sie erst nach langer Zeit (45 Minuten bei 760 mm Wasserstoffdruck) das richtige Potential zeigte, und sich dabei bei einer Stromentnahme von über nur 5 M.A. total polarisierte (Fig. 9).

Abb. 5 zeigt eine mit 40 M.A. platinierte Elektrode, welche schon deutlich das Verschwinden von regelmäßigen Poren zeigt (Elektrode Nr. 7). Die Elektrode ist nicht geschliffen, sondern nur kurz poliert. Sie gab nur schlechte Stromleistungswerte: bei sofortiger Einstellung des Potentials tritt doch bei geringer Belastung Polarisation ein (Fig. 10).

Abb. 6 zeigt die Oberfläche einer ungeschliffenen und unpolierten Palladiumelektrode bei 70facher Linearvergrößerung und einer Metallisierungsstromdichte von 2 M.A. pro Quadratzentimeter. Das von der Palladiumelektrode gelieferte Potential stimmt selbstverständlich mit dem Potential der Wasserstoff-Platinelektrode überein (vgl. W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **11**. 522. 1893), jedoch ist, was später noch besprochen werden soll, die Leistungsfähigkeit einer solchen Elektrode in bezug auf die zu entnehmende Stromdichte geringer (oder anders ausgedrückt, die spezifische katalytische

Kraft ist trotz der stärkeren Sorptionsfähigkeit des Palladiums geringer, was bei allen mit Palladium hergestellten Elektroden beobachtet werden konnte) (Fig. 11).

Obwohl die Besprechung der katalytischen Kraft und die Untersuchung der spezifischen katalytischen Leistungsfähigkeit der anderen Edelmetalle nicht zu unserem Thema gehört, sei hier doch mitgeteilt, daß auch Elektroden mit den meisten anderen in Betracht kommenden Edelmetallen nach demselben Prinzip hergestellt wurden, wobei die Bäder analog dem Platinbad zusammengesetzt waren, während die Stromdichten etwas variierten (doch sei hier noch einmal bemerkt, daß die angegebenen Rezepte nur auf feinkörniger Kohle mit gut gereinigter Oberfläche den gewünschten

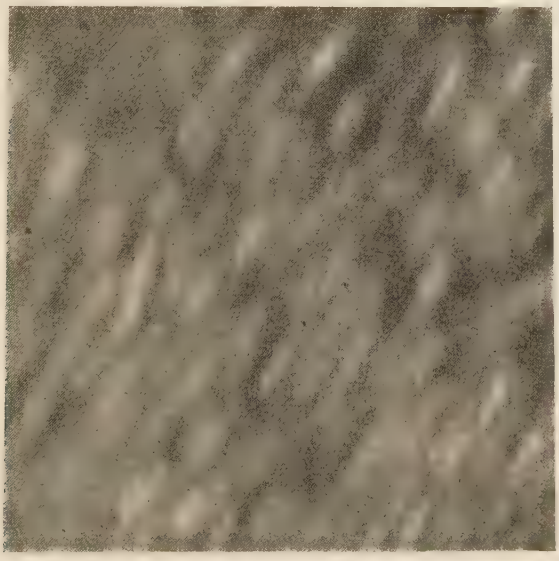

Fig. 13. Abb. 8. Elektrode Nr. 5.

Erfolg geben, was besonders für die schwer darstellbaren Niederschläge von Rhodium und Osmium wichtig ist).

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Wie daraus

Potentiale der Elektroden
mit Überzügen von: Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Au.
Kette: Metall/H_2/n-HCl/C/Br.

Metallniederschläge	+ Druck	Temp.	Spannungen	Niederschläge hergestellt
Platin	760	20	1,08	1,5 M.A. 11 cm^2
Palladium . . .	760	20	1,08	1,5 „ „ 11 „
Iridium	760	20	1,08	2,5 „ „ 11 „
Rhodium . . .	760	20	1,075	2,0 „ „ 11 „
Osmium	760	20	0,45	1,0 „ „ 11 „
Gold	760	20	0,60	3,0 „ „ 11 „

ersichtlich, versagt bei Osmium und Gold die katalytische Wirkung für Wasserstoff. Ferner ist ersichtlich, daß die Niederschläge mit Iridium,

Platin und Gold am leichtesten metallisch ausfallen, diejenigen von Osmium und Rhodium dagegen schwerer eine dichte Form annehmen.

Aus den Werten der erhaltenen Spannungen ist die Richtigkeit des von Ostwald (Z. f. phys. Chem. **11**. 522. 1893) theoretisch entwickelten Satzes der Unabhängigkeit des Potentials vom aktivierenden Metall praktisch erwiesen.

3. Messung der Porenzahl und Porenweite auf mikrophotographischen Aufnahmen.

Von Elektrode 5 (Abb. 3) wurde eine weitere Vergrößerung von verschiedenen Stellen der Elektrode in Abb. 7 und 8 wiedergegeben. Die Vergrößerung ist 440fach linear (Fig. 12 u. 13).

An diesen Aufnahmen soll nun die Porendichte und Porenweite gemessen werden.

Zuerst wurden die Porenzahlen auf verschiedenen Flächenstücken von 1 cm², dann von 2 cm² und schließlich von 4 cm² bestimmt und daraus die mittlere Porenzahl auf der 44fachen Linearvergrößerung bestimmt. Das Mittel der Porendichte auf 1 cm² der Vergrößerung betrug 54,25, woraus sich die mittlere Porenzahl im Objekt zu 1050 Poren pro Quadratmillimeter berechnet.

Bestimmung der Porenzahl.

Fläche	Porenzahl
1 cm²	55
1 „	52
1 „	53
1 „	55
1 „	56
1 „	56
1 „	53
1 „	52
	432 = **54** im Mittel
2 cm²	112
2 „	109
2 „	106
2 „	107
2 „	105
2 „	112
	651 = **54,25** im Mittel
4 cm²	220 = **54,50** im Mittel
	162,75 im Mittel
	mittlere Porenzahl **54,25.**

Bei 44facher linearer Vergrößerung ist 1 mm² = 19,36 cm².
Also kommen auf 1 mm² = **1050,3** Poren.

Um nun die mittlere Porenweite zu ermitteln, wurden auf der Vergrößerung 440fach linear 150 einzelne Porenflächen planimetrisch gemessen und daraus das Mittel genommen, was ergab:

Mittlere Porengröße auf der Abbildung = 36,80 mm². Daraus die wirkliche Porengröße berechnet ergibt 36,80 : 193 600 = 0,0001907 mm².

Daraus berechnet sich der mittlere Porenradius zu

$$r = \frac{0{,}0001907}{3{,}1415} = 0{,}007778 \text{ mm}$$

oder die Poren haben einen mittleren Durchmesser von

$$0{,}015556 \text{ mm} = 15{,}55\ \mu$$

4. Berechnung der Schichtdicke des Niederschlags aus Gewicht und spezifischem Gewicht des Platins.

Nachdem so Porenzahl und Porengröße bestimmt war, blieb noch übrig, die Schichtdicke eines Platinniederschlages zu berechnen. Um diese Aufgabe aus dem coulombmetrisch bestimmten Gewicht der abgeschiedenen Platinmenge und der Oberfläche der Elektrode zu lösen, muß zuerst das spezifische Gewicht des porösen Platins der betreffenden Elektrode (5) berechnet werden:

Da die Poren das Platin homogen durchdringen, können wir den Hohlraum, der sich in einem Kubikzentimeter elektrolytischen Platins befindet, berechnen.

Wir setzen den Hohlraum gleich Porenquerschnitt q mal Würfelhöhe h mal Porenzahl n:

$$H = q \cdot h \cdot n$$

$$\text{Hohlraum} = 0{,}0001907 \cdot 10 \cdot 1050 \cdot 100 = 199{,}57 \text{ mm}^3$$

1000 mm³ elektrolytisches Platin enthalten also nur:

$$1000 - 199{,}57 = 800{,}43 \text{ mm}^3 \text{ Platin.}$$

1000 mm³ elektrolytisches Platin der Elektrode Nr. 5 wiegen also:

$$\frac{21{,}45 \cdot 800{,}43}{1000} = 17{,}17 \text{ g.}$$

Das spezifische Gewicht des betreffenden Platins inklusive Hohlräume beträgt also nur 17,17.

Die platinierte Oberfläche der Elektrode betrug:

$$2 \cdot \pi \cdot r \cdot h + r^2 \cdot \pi = 2 \cdot 3{,}14 \cdot 6{,}25 \cdot 22{,}0 + 6{,}25^2 \cdot \text{i} \cdot 3{,}14 = 986{,}56 \text{ mm}^2.$$

Aus der Oberfläche und dem eben bestimmten spezifischen Gewicht läßt sich nun die Dicke des Platinüberzuges berechnen:

$$d = \frac{\text{Gewicht}}{\text{spez. Gewicht, Oberfläche}} = \frac{0{,}0335}{17{,}17 \cdot 9{,}8656} = 0{,}0001978.$$

Platinschichtdicke = 0,0001978 mm.

5. Versuche über die Durchlässigkeit des elektrolytischen Platinniederschlags für Wasser.

Als sichersten Beweis dafür, daß es sich bei der Diffusion des Wasserstoffs durch den elektrolytischen, metallischen und silberweißen Platinniederschlag nicht um eine Diffusion im Sinne einer echten Lösung handelt, sondern um eine Erscheinung der Porosität, ist die Möglichkeit anzusehen, schon mit Überdrucken von einer Atmosphäre Wasser (wenn auch beinahe unmerklich langsam) durch den Platinniederschlag hindurch zu saugen. Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: die fertige Elektrode, bei der also das auf der ganzen Oberfläche platinierte Kohlenstück mit Gummischlauch und Wasserglas-Asbestkitt an ein Glasrohr angeschlossen wird, wurde unter Zwischenschaltung eines Rezipienten und eines Manometers an eine Wasserstrahlpumpe von hohem Wirkungsgrad angeschlossen. Die Elektrode taucht bis zu einer auf ihr angebrachten Marke in destilliertes Wasser von 18°, das sich in einem kleinen Wägläschen befindet. Wird

nun mit der Wasserstrahlpumpe das Innere der Elektrode evakuiert, wirkt also auf das an die Poren grenzende Wasser ein dementsprechender Überdruck, so wird dasselbe, wenn auch sehr langsam, durch die Poren der Elektrode in das Innere gepreßt und von dort in den Rezipienten gesogen. Das so durch die Poren gedrungene Wasser kann durch eine zweifache Wägung des Wägläschens vor und nach dem Einsenken der Elektrode ermittelt werden. Um sicher zu sein, daß die Flüssigkeit nicht etwa durch eine in der Kohle befindliche Lücke in das Innere dringt, sondern wirklich durch die feinen Poren des Platins eingesogen wurde, wurde die Elektrode dadurch zuerst auf Rißfreiheit geprüft, daß sie mit 1300 mm innerem Wasserstoffdruck unter Alkohol gehalten wurde, wobei jeder Riß durch den austretenden Wasserstoff erkannt worden wäre. Etwaige unsichere Stellen wurden sorgfältig mit Zaponlack gedichtet und die so bestrichenen Flächen natürlich von der Gesamtoberfläche subtrahiert. Nach einigen Stunden sank das Wasserniveau bis zu einer zweiten Marke, die zwischen die beiden Marken fallende Steighöhe kennzeichnet die mittlere vom Wasser benetzte Oberfläche. Nach beendigter Saugwirkung läßt man die Elektrode e i n e Minute an der inneren Wand des Wägläschens abtropfen, damit die adhärierende Wassermenge bei allen Versuchen dieselbe bleibt. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Größenordnung der diffundierten Wassermenge:

Diffusion von Wasser durch elektrolytische Pt-Niederschläge

Elektrode	Nr.	Temp.	Zeit	Druck	Oberfläche	Wassermenge	Bemerkungen
Pt . . .	5	18	1800	39,0	780	2,3300 g	t = Sek.; p = mm Hg
Pt . . .	5	18	1800	34,0	780	1,9505 „	□ = mm²
Pt . . .	5	18	1800	33,0	795	2,1200 „	
Pt . . .	5	18	1800	31,5	780	1,8950 „	
Pt . . .	5	18	1800	29,5	780	1,9050 „	
Pt . . .	5	18	1800	28,2	770	1,8605 „	
							Für 1800 Sek.:
Pt . . .	5	18	7080	24,5	780	7,9750 „	1,9950
Pt . . .	2	18	7200	19,5	720	7,1500 „	1,8000
Pd . . .	—	18	5400	18,5	690	4,9005 „	1,6330

Wie ersichtlich ist, ist die in mehreren Stunden eingesogene Wassermenge sehr gering. Aus den Zahlen geht klar hervor, daß es sich bei der Durchlässigkeit von Wasserstoff durch geeignet niedergeschlagenes Platin nicht um einen Lösungsvorgang handelt, sondern um eine auf die Porosität des Platins zurückzuführende Erscheinung.

Aus den angegebenen Zahlen vermittels der Poisseulleschen Formel die Porengröße zu ermitteln, war deshalb nicht möglich, weil es ausgeschlossen war, die Metallhaut ohne die Kohleunterlage zu benutzen, letztere jedoch ein durchaus undefiniertes Porengebilde darstellt, dessen durchflußhemmende Wirkung sich nicht in die Rechnung bringen ließ, da es auch nicht gelang, Kohlezylinder allein, also ohne Metallschicht, mit annähernd konstanter Durchflußmenge für Wasser nach der gegebenen Anordnung herzustellen.

6. Versuche, welche die Erwärmung einer gesättigten Wasserstoffelektrode in atmosphärischer Luft durch katalytische Verbrennung des Wasserstoffs zeigen.

Ein weiteres Experiment, welches die Porendurchlässigkeit des elektrolytischen Platinniederschlages erweist und gleichzeitig auf die feine Verteilung des Platins an der Oberfläche des Niederschlages schließen läßt, ist die außerordentlich starke und rasche Erwärmung einer Platinelektrode, wenn dieselbe unter einem inneren Wasserstoffdruck steht.

Die Erwärmung wird schon deutlich bei Drucken über 100 mm Quecksilber, doch wurden alle nachher angegebenen Erwärmungsversuche mit inneren Überdrucken von 760 mm Hg ausgeführt, wobei dieser innere Überdruck durch Einstellung des Reduzierhahns konstant gehalten wurde.

Vor allem lag nun die Frage zur Diskussion vor, worin der Grund der wahrgenommenen Erwärmung zu suchen sei. Es bleiben dabei zwei Möglichkeiten offen, welche durch das Experiment untersucht werden mußten.

Erstens konnte die Erwärmung der Elektrode durch die Reibung des in die Poren gepreßten Wasserstoffs (der Kohle sowie auch des Platins) herrühren.

Zweitens konnte die Erwärmung in der katalytischen Verbrennung des aktivierten Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft, wie dies allerdings bisher mehr am Palladium beobachtet wurde, seinen Grund haben.

Daß wir uns für die zweite Möglichkeit entschieden, veranlaßten die beiden folgenden Versuche:

1. Eine Kohle ohne Platinüberzug erwärmt sich bei noch so hohen Überdrucken nicht, obwohl durch die relativ weiteren Poren intensiv Wasserstoff ausströmt.

2. Eine elektrolytisch-platinierte Wasserstoffelektrode mit innerem Wasserstoffüberdruck, die sich in atmosphärischer Luft stark erwärmt, zeigt keinerlei Erwärmung, wenn dieselbe in eine Atmosphäre von Kohlendioxyd gebracht wird.

Die Versuche wurden vorgenommen wie folgt:

Zuerst wird die Elektrode zur Trocknung (besonders der inneren Teile) einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Ist sie wieder abgekühlt, so wird sie an dem Rezipienten der Wasserstoffleitung angeschlossen und der innere Druck auf 760 mm eingestellt. Die Oberfläche der Elektrode bleibt von atmosphärischer Luft umspült. Nach kurzer Zeit wird die Elektrode warm, was sich nach etwa 10 Minuten bis zum Glühen steigert.

Erwärmung der Elektrode durch Katalyse.

Elektrode	Nr.	t_1	t_2	Zeit (Sek.)	p
Platin	2	20	100	150	760
„	5	20	100	60	760
Iridium	—	20	100	110	760
Rhodium . . .	—	20	100	180	760
Palladium . . .	—	20	100	170	760
Osmium . . .	—	20	100	∞	760
Gold	—	20	100	∞	760

Unsere messenden Versuche erstreckten sich auf eine Erwärmung der Elektrode von Zimmertemperatur bis auf 100°, wobei die zweite Temperaturstufe leicht vermittels eines Tropfen Wassers und der bei 100° eintretenden Dampfbildung erkannt werden kann. Aus der Tabelle sind die Zeiten ersichtlich, die zur Erwärmung über dieses Temperaturintervall nötig sind. Es geht aus den Zahlen hervor, daß bei Rhodium die katalytische Kraft abnimmt, bei Osmium und Gold für die in Frage kommende Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ vollständig versagt.

Dieselben Versuche wurden in einem Glaszylinder, in den CO_2 eingeführt, mit denselben H_2-Drucken wiederholt, wobei keine Erwärmung zu beobachten war. Der Grund der Erwärmung ist also ausschließlich in der katalytischen Wirkung des Metalls zu suchen, welche eine langsame Verbrennung des aktivierten Wasserstoffs ermöglicht.

7. Nachweis des Sättigungsgrades der Elektrode durch die Betätigung derselben in halogenhaltigem Elektrolyten.

Eine weitere Versuchsanordnung sollte die vollkommene, homogene Sättigung des Platinniederschlages der neuen Elektrode nachweisen und gleichzeitig zeigen, wie rasch die Nachlieferung des Wasserstoffs erfolgt. Wie oben im theoretischen Teil ausgeführt, ist der Vorgang der Sättigung der neuen Platinelektrode folgender:

Der Wasserstoff dringt zunächst durch Kapillardiffusion durch die ganze Metallschicht, d. h. es findet Absorption des Gases statt. Nun betätigt sich eine große Oberfläche des Platins zu dem zweiten gleichzeitig stattfindenden Vorgang der Okklusion: Der Wasserstoff löst sich im Platin. Letzterer Vorgang bewirkt die elektromotorische Aktivierung. Durch das Eindringen in die Poren wird also fortwährend Wasserstoff nachgeliefert, der sich an den feinen Platinteilchen aktiviert, und zwar ist dieser Vorgang so vollkommen, daß die ganze Oberfläche der Elektrode mit Wasserstoff gesättigt ist. Daß tatsächlich die Oberfläche an allen Stellen mit Wasserstoff polarisiert ist und auch die Nachlieferung des Gases eine so rasche ist, wie sie durch reine Lösungsdiffusionen nicht möglich wäre, wird dadurch gezeigt, daß die Elektrode im Elektrolyten einer Wasserstoff-Bromkette betrieben werden kann, der bis zur dunkelbraunen Färbung mit Brom gesättigt ist, ohne daß sie dabei ihr Potential ändert. Dabei ist keine Tonzelle angewendet, sondern die Wasserstoffelektrode steht in direkter Berührung mit der Bromlösung, und würde von ihr, wie bekannt, stark polarisiert, wenn dieselbe nicht schon mit Wasserstoff vollständig gesättigt wäre. Und zwar würde dabei ein sehr kleines Flächenstück ungesättigten Platins genügen, um der Elektrode ein entsprechendes elektromotorisches Gegenpotential zu erteilen. Doch die Elektrode arbeitet trotzdem ohne Störung.

Versuch: Der genaue Bau der Kette, der nachher in allen Einzelheiten beschrieben wird, soll hier nicht näher in Betracht gezogen werden. Elektrode 5 wird erst einige Zeit (30 Sekunden) bis zur Erwärmung mit Wasserstoff von 760 mm Druck in atmosphärischer Luft belassen, um eine gute Sättigung zu erzielen. Alsdann wird sie mit destilliertem Wasser benetzt und in einem Elektrolyten von normal $HCl + Br_2$ mit einer Platinelektrode als Anode betrieben. Das Brom, das sich also an gewöhnlichem

Platin mit vielem Potential anodisch betätigt, beeinträchtigt die Wirksamkeit der Wasserstoffelektrode in keiner Weise: sie liefert ihr volles Potential und erlaubt eine Stromentnahme von 100 M.A. ohne Polarisation.

Aus diesem Versuch geht klar hervor, daß es sich bei der Sättigung des elektrolytischen Platinniederschlages um einen maximal zu erreichenden Wert handelt. Dieser Umstand ist, wie wir sehen werden, von großer technischer Bedeutung: *er macht das Diaphragma entbehrlich und erlaubt eine Zelle mit minimalem inneren Widerstand zu bauen.*

8. *Veränderung der Struktur des Platins durch Glühen des elektrolytisch abgeschiedenen Platinniederschlages in der Wasserstoffatmosphäre.*

Ein letzter Versuch, welcher die Porenstrukturen des elektrolytischen Platins nachweist, besteht darin, daß dieselbe bei längerem Erwärmen auf hohe Temperatur einem *Sinterungsprozeß* unterworfen ist, der die poröse Struktur aufhebt oder zum mindesten auf ein Minimum reduziert bei einer Temperatur, die weit unter dem Schmelzpunkt des Platins liegt. Eine Elektrode (Nr. 6) wurde mit 100 M.A., also mit einer Stromdichte von 10 M.A. pro Quadratzentimeter 55 Minuten lang bei 93° und 180 Touren mit 0,165 g Platin platiniert. Das Resultat war ein dunkelgrauer, haftender Niederschlag von Platinmohr. Die Elektrode gab nach Auswaschen und Trocknen, wenn auch keine maximalen Leistungen, so doch ein genaues sich rasch einstellendes Potential und erlaubte eine Belastung bis zu 80 M.A.

Nun wurde der Kohleteil von der Kittfläche gelöst und einem Glühprozeß unterworfen, der folgendermaßen ausgeführt wurde:

Die Elektrode wurde in die Mitte eines 50 cm langen glasierten Porzellanrohres gebracht, welches auf beiden Seiten mit eingedichteten Glasröhren versehen war (Kork + Asbest — Wasserglaskitt), durch welche der Wasserstoff zu und abgeleitet wurde. Der Wasserstoff wurde einem Kippschen Apparat entnommen und mit konzentrierter H_2SO_4- und einer Kaliumpermanganatlösung gereinigt. An der Austrittstelle aus dem Glührohr wurde der Wasserstoff angezündet. Das ganze Glührohr wurde nun in einen Platinwiderstandsofen der Firma W. C. Heräus (Hanau) gebracht, der mit 110 Volt Wechselstrom und 21 Amperen betrieben wurde. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Platin-Rhodium in Quarz mit einem in Grad geeichten Millivoltmeter zur Temperaturmessung von der Firma Siemens & Halske. Die Lötstelle des Thermoelements ist in die Mitte des Ofens eingeführt, während die beiden Öffnungen des Ofens mit Glimmer- und Asbestwolle verschlossen werden. Unter diesen Bedingungen wurde die Elektrode 5 Stunden 30 Minuten mit einer mittleren Temperatur von 1360° C in der Wasserstoffatmosphäre geglüht, wobei die Temperatur 1410° C nicht überschritt. Nach Abkühlung des Ofens, wobei der Wasserstoffstrom aufrecht erhalten bleibt, wurde die Elektrode herausgenommen, wobei eine sichtliche Veränderung zu bemerken war. Die vorher schwarze Oberfläche ist hell und metallisch geworden und, was die wichtigste Veränderung bedeutet, sie hat nach genauer Untersuchung ihre Porendurchlässigkeit bis auf ein Minimum eingebüßt.

Alle Erscheinungen, welche die Elektrode vor dem Glühen zeigte, sind aufgehoben:

1. Ein innerer Überdruck von Wasserstoff erzeugt auch nach längerer Zeit keine Erwärmung.

2. Das Potential der Elektrode stellt sich erst nach langer Zeit, etwa 45 Minuten, ein, und auch dann kann dasselbe wegen der Polarisation nur mit dem Kompensationsapparat gemessen werden.

3. Die geringste Stromentnahme, schon etwa 10 M.A., ruft Polarisation hervor, von der sich die Elektrode erst nach 30 Minuten wieder erholte, nachdem die Stromentnahme etwa 150 Sekunden gedauert hatte.

4. Die geringsten Mengen Halogen im Elektrolyten polarisieren die Elektrode positiv.

5. Das schon oben besprochene mikroskopische Bild der Elektrode hat sich völlig verändert. Abb. 4 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der geglühten Elektrode bei 280facher Linearvergrößerung. Es sind keine Poren mehr sichtbar.

Es scheint also in dieser elektrolytischen Platinierung ein weniger stabiler Zustand des Platins vorzuliegen, welcher durch Glühen unter dem Schmelzpunkt in eine kompaktere Form übergeht, wobei die Porosität beinahe völlig verschwindet. Dies ist ein letzter sicherer Beweis dafür, daß der Vorgang bei unserer Wasserstoffelektrode nicht auf einer echten Lösung beruht, da sonst auch beim geglühten Platin eine Diffusion stattgefunden hätte, sondern daß tatsächlich eine nur mikroskopisch sichtbare Porosität vorliegt, kraft derer durch Kapillardiffusion der Niederschlag mit Wasserstoff durchsetzt wird, wobei wir jedoch, wie oft wiederholt, nicht im geringsten bezweifeln, daß die eigentliche elektromotorische Aktivierung durch eine echte Lösung des in den Poren aufgenommenen Gases im Metall hervorgerufen wird.

E. Weiteres über Sorption von Wasserstoff durch Platin und über passives Platin.

Nach diesen experimentellen Beweisen kann wohl kein Zweifel mehr darüber herrschen, daß in amorphem, silberweißem, metallischem Platin tatsächlich eine Porosität vorhanden sein kann, welche in bezug auf das Sorptionsproblem eine wichtige Rolle spielt.

Wie schon erwähnt, ist die Porosität theoretisch nur bei einer Modifikation ganz aufgehoben, nämlich bei einem kristallinen Platin, während alle amorphen Modifikationen mehr oder weniger mit Poren versehene Gebilde darstellen, was allerdings, wie wir gesehen haben, z. B. durch Glühen auf ein Minimum reduziert werden kann.

Von diesem Standpunkt aus ist es nun möglich, für einige weitere bekannte Eigenschaften des Platins Erklärungsversuche zu geben.

Bei den Experimenten über Okklusion von Wasserstoff in Edelmetallen zeigte es sich, daß gewisse Platin- oder Palladiumbleche der Eigenschaft zur Gasaufnahme ermangelten — sie verhielten sich gegen Wasserstoff passiv. Solche waren bald frisch aus dem Walzwerk kommende Bleche, bald sehr lang gelagertes „gealtertes Metall". Nach den oben entwickelten Auffassungen und unseren Experimenten geschieht nun die Sorption von Wasserstoff durch Platin so, daß zunächst der Wasserstoff durch Kapillardiffusion das ganze Metall durchsetzt (wie die Flüssigkeit die Poren eines

Schwammes) und auf diese Weise das Gas einer enormen Oberfläche des Metalles gegenübertritt, so daß der gleichzeitig eintretende Lösungsvorgang an einer sehr großen Berührungsfläche einsetzt. Dabei ist, wie schon gesagt, die Gasaufnahme in die Poren eine sehr rasche, während der eigentliche Lösungsprozeß langsam vor sich geht und es noch eine offene Frage ist, wie tief Wasserstoff ohne Überdruck (etwa durch ein elektrolytisches Potential) auf dem Wege der echten Lösung in tiefere Schichten von kompaktem Platin eindringt (vgl. Nernst und Lessing, Göttinger Nachrichten 146. 1902).

Ist nun aus irgend einem Grunde das Eintreten der Kapillardiffusion verhindert, wobei leicht anzunehmen ist, daß das aus dem Walzwerk kommende Platin zu kompakt oder bei alterndem Metall die Tendenz vorliegt, in den dichtesten Zustand überzugehen oder aus irgend einem sonstigen Grund, vielleicht etwa auch ein Wassergehalt im Inneren der Poren (vgl. nasses Platinmohr!), die Porosität unter ein gewisses Minimum gefallen, so durchsetzt das zu lösende Gas nicht mehr die ganze Masse und die Berührungsfläche, welche an dem Lösungsvorgang beteiligt ist, beschränkt sich auf die geometrische Oberfläche des betreffenden Metallkörpers. In diesem Falle ist das aufgenommene Wasserstoffquantum nur äußerst gering im Vergleich zu der im ersten Falle aufgenommenen Gasmenge: Das Metall erscheint passiv! (Es könnte folgender triviale Vergleich angeführt werden: Ein feinstkristallines poröses Stück Zucker, bei welchem die lösende Flüssigkeit durch Kapillarität zuerst das ganze Stück durchsetzt, löst sich viel rascher als ein einziger großer Zuckerkristall.)

Wie wir wissen, kann das „Aktivmachen" des Platins, das also entweder in einer inneren Auflockerung oder Freilegung der Poren beruht, leicht dadurch erzielt werden, daß dasselbe kurz erhitzt wird, wobei das beste Mittel das Metall aktiv zu erhalten ist, eine Sättigung mit Wasserstoff beizubehalten.

Noch eine Reihe weiterer experimentell ermittelter Erscheinungen, besonders am Palladium, sollen nun im Lichte dieser Auffassungen diskutiert werden, wobei wir auf die Versuche von A. Holt, E. C. Edgar, J. B. Firth (Z. f. phys. Chem. 82. 513. 1913) zurückgreifen wollen.

Während Graham ermittelte, daß Wasserstoffgas erst oberhalb von 100° durch Palladium diffundiert, macht Ramsay (Phil. Mag. 38. 206. 1894) die Beobachtung, daß die Diffusion erst bei 237° einsetzt, während A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth noch andere Resultate erhalten. Es ist nach Gesagtem evident, daß es natürlich unmöglich ist, hierüber bestimmte physikalische Daten zu geben, da die Diffusionsgeschwindigkeit von einem bisher unberücksichtigten Faktor, nämlich der Struktur, abhängt und der Begriff blankes, amorphes Platin nicht im mindesten eindeutig ist, da es nun ja geglückt ist, blankes, polierbares, metallisches Platin herzustellen, das Wasserstoff in beliebigen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur durchläßt.

In den meisten bisherigen Untersuchungen finden wir in bezug auf Diffusionsgeschwindigkeit, Absorptionsgeschwindigkeit und Absorptionsmenge immer auf einen „bisher unbekannten Faktor" (vgl. A. Holt usw. loc. cit.) hingewiesen, welcher für verschiedene Platinpräparate verschiedene Werte annimmt: Dieser unbekannte Faktor ist die spezifische Porosität des Platins.

Was die Frage nach der Größe der von einer gewissen Menge Platin aufgenommenen Gasmenge anbetrifft, herrschen die verschiedensten Auffassungen:

Ramsay, Mond und Langer (Proc. Roy. Soc. **62**. 290. 1897; Phil. Trans. **191**. 105. 1898) fanden, daß immer die gleiche Menge Gas vom Metall aufgenommen werde, unabhängig von dem physikalischen Zustand des Palladiums, während Paal und Amberger (Bericht d. Deutschen chem. Ges. **38**. 1394. 1905) und Paal und Gerum (Bericht d. Deutschen chem. Ges. **41**. 805. 1908) der Meinung sind, daß das vom Palladium aufgenommene Wasserstoffvolumen keine konstante Größe sei, sondern von der Größe der Oberfläche und „einem noch unbekannten Faktor" abhänge.

Auch hier sind die Verhältnisse ohne weiteres klar: Da sich der aufgenommene (sorbierte) Wasserstoff aus zwei verschieden gebundenen Gasmengen zusammensetzt, welche von den Strukturverhältnissen des Metalls abhängt, ist es klar, daß hier keine konstanten Werte entstehen können. Während die Menge des sorbierten Gases, die Sorptionsmenge, die verschiedensten Werte annehmen kann, ist die Menge des okkludierten Gases bei vollkommener Okklusionssättigung, welche natürlich nur bei günstiger Kapillarzuleitung stattfindet, in ihren maximalen Werten annähernd konstant und dürfte theoretisch etwa bei kolloidem Metall erreicht werden, was den bisherigen Beobachtungen entspricht.

Eine sehr interessante und eindeutige Bestätigung unserer Annahme, daß der Wasserstoff auf zwei verschiedene Arten im Metall festgehalten ist, gibt die von A. Holt, F. C. Edgar und J. B. Firth (Z. f. phys. Chem. **82**. 513. 1913) auf Seite 526 ihrer Abhandlung gegebene Gasdruckkurve bei der Sättigung und Evakuierung von Palladiummetall und Wasserstoff. Die betreffenden Knickpunkte zeigen deutlich, wie bei der Sättigung erst rasche Absorption und dann ansteigende, und zwar sehr langsam zunehmende Okklusion stattfindet; während bei der Evakuierung zuerst das absorbierte Gas abgegeben wird (starkes Fallen der Druckkurve), während das okkludierte Gas erst allmählich und nur bei niederem Druck entfernt werden kann. Die absorbierte Gasmenge ist also von hohem Gasdruck und leicht entfernbar, die okkludierte Gasmenge von niederem Druck und schwer zu entfernen.

Interessant ist die Auffassung der genannten Autoren, welche annehmen, daß sich der Wasserstoff zuerst an der Oberfläche verdichtet und von da aus ins Innere des Metalles diffundiert, da sie für die deutlich erkannten verschiedenartig gebundenen Gasmengen eine Erklärung finden mußten. Wir sehen in dieser, der Idee der Oberflächenverdichtung entsprechenden Tatsache, die Porenabsorption, während wir in der ins Innere diffundierenden Gasmenge das okkludierte Gas erkennen.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch auf eine Arbeit neuesten Datums, die unsere Ausführungen aufs beste ergänzt, hingewiesen, die Gerhardt C. Schmidt und Th. Lücke in der Zeitschrift für Physik Bd. 8, Heft 3, Jan. 1922 über das Thema „Diffusion von Wasserstoff durch Eisen und Platin" veröffentlicht haben. Es wird dort gezeigt, daß sich bei der Diffusion von Wasserstoff durch Eisen oder Platin die von Nernst und Lessing (Göttinger Nachrichten S. 146. 1902) angegebenen Gesetze anwenden lassen, sofern die Dicke der angewandten Platinwand genügend klein ist.

Die Versuchsanordnung ist kurz folgende: Der auf einer Seite an einer

sehr dünnen Platinplatte (0,1—0,3 mm Dicke) elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff diffundiert durch das Metall und kann auf der anderen Seite elektrometrisch nachgewiesen werden. Aus der Diffusionszeit und der Polarisationsspannung findet man die Gesetze von Nernst und Lessing bestätigt.

Diese Versuche sind bei Nernst und Lessing wohl mit dickeren Palladiumplatten, nicht aber mit über 1 mm dicken Platinplatten geglückt, was von dem Verfasser so erklärt wird, daß das Eindringen in tiefere Metallschichten nur dann möglich ist, wenn die Löslichkeit des Gases nicht zu klein ist in bezug auf die Löslichkeit im Elektrolyten, so daß das Gas nur in den letzteren diffundiert. Diese Bedingung ist für Palladium besser erfüllt als für Platin, deshalb lassen sich diese Versuche nur mit dünnen Platinschichten ausführen. Das Resultat der Arbeit von Schmidt und Lücke ist also dies, daß eine Diffusion im Sinne einer echten Lösung durch kompaktes Platin insbesondere mit elektrolytisch abgeschiedenem Wasserstoff durchaus möglich ist und dabei den von Nernst und Lessing aufgestellten Beziehungen folgen, welche eine Proportionalität zwischen Diffusionszeit und dem Quadrat der Platindicke nachweisen.

Die Arbeit bestätigt also durchaus unsere Auffassung, indem sie zuerst zeigt, daß eine echte Lösung von Wasserstoff im Platin zur elektromotorischen Betätigung des Gases eine durchaus unerläßliche Annahme ist. Dann gibt sie einen Beweis für die Auffassung, daß die Gasaufnahme durch Platin infolge einer echten Lösung eine geringe ist und die Diffusionsgeschwindigkeit infolge der Molekulardiffusion eine sehr kleine, denn wir dürfen nicht vergessen, daß in der Arbeit Schmidt und Lücke der in das Platin diffundierende Wasserstoff unter sehr erhöhtem Druck steht, da er mit großer Stromdichte am blanken Platin abgeschieden wird, und wie wir wissen, eine dabei unerläßliche Überspannung eine Druckerhöhung des Gases in dem Sinn bewirkt, daß eine Steigerung des Abscheidungspotentials von nur 0,0288 Volt eine Verzehnfachung des Druckes bedeutet (vgl. Theodor Wulf, Z. f. phys. Chem. **48**. 87. 1904). In den von Schmidt und Lücke gelieferten Resultaten liegt also eine neue Bestätigung für die Porosität des in unseren Versuchen verwendeten Platins.

In beiden Fällen wird Polarisation durch diffundierenden Wasserstoff durch Platin erzeugt. Bei Schmidt und Lücke diffundiert elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff, also Wasserstoff von hohem Druck mit sehr geringer Diffusionsgeschwindigkeit durch eine sehr dünne Platinschicht und erzeugt eine Polarisation, die kaum das volle Wasserstoffpotential erreicht und keine Stromentnahme erlaubt. In unserem Falle diffundiert molekular zugeführter Wasserstoff schon bei einem Überdruck von nur 100 mm Hg mit einer unmeßbar großen Diffusionsgeschwindigkeit ebenfalls durch eine dünne Platinschicht, erzeugt aber nicht nur schon im ersten Augenblick das volle Potential, sondern erlaubt auch Stromentnahmen bis zu 50 M.A. pro Quadratzentimeter (Elektrode 2 wurde absichtlich mit einer viermal dickeren Platinschicht wie Elektrode 3 versehen, gab jedoch die genau gleichen Werte in bezug auf Spannung und Stromstärke, was eine völlige Unabhängigkeit der Diffusionszeit von der Dicke bedeutet).

Aus den Resultaten beider Versuche geht also hervor, daß es sich um zwei verschiedene Vorgänge handelt, die jedoch in keinem Widerspruch zueinander stehen, vielmehr nur unsere Annahmen bestätigen.

Der von Schmidt und Lücke erbrachte neue Nachweis einer echten Lösung bildet einen wertvollen experimentellen Beitrag zu unserer Theorie der Wasserstoffsorption: Während unsere Versuche sich mehr darauf konzentrierten, die Absorption und Kapillardiffusion nachzuweisen, bestätigen sie die bei jeder Sorption gleichzeitig stattfindende Okklusion und Molekulardiffusion und zeigen deutlich, wie beide Erscheinungen sich qualitativ und quantitativ scharf unterscheiden. Die Gesetze von Nernst und Lessing gelten also nur für die Molekulardiffusion, und in ihr sehen wir auch, was allen bisherigen Annahmen entspricht, den Grund der elektromotorischen Aktivierung.

F. Die neuangeordneten Wasserstoffhalogenketten und ihre Potentiale.

Ziel unserer Untersuchung war, eine Wasserstoffhalogenkette zu bauen, welche die im ersten Kapitel dargelegten Schwierigkeiten nach Möglichkeit überwindet. Es galt also die chemische Polarisation, die Konzentrationspolarisation und den inneren Widerstand auf ein Minimum zu reduzieren. Es geht aus den bisher mitgeteilten Experimenten klar hervor, daß in der neuen Wasserstoffelektrode eine Kathode von geringster chemischer Polarisation und bestmöglichem Nutzeffekt vorliegt. Es war nun bei dem Bau der Halogenelektroden naheliegend, einen ähnlichen Weg einzuschlagen, d. h. auch in diesem Fall die aktivierenden Substanzen vom Inneren der Elektrode her an die zu polarisierende Oberfläche gelangen zu lassen. Obwohl das ganze Problem der katalytischen Aktivierung für die elektromotorisch sehr aktiven Halogene wegfällt, erwies sich dieser Weg doch als sehr günstig, da die Sättigung der Elektrode sehr vollkommen und die Leitung des Halogens äußerst günstig war, was aus technischen Gründen einen großen Vorteil bedeutet. Die Halogenelektroden werden also hergestellt wie folgt: Als Elektrodenmaterial dient dieselbe Bogenlampenkohle von Conradty (Nürnberg), welche von Halogen gar nicht angegriffen wird. Ein solcher Kohlestab wird gleich wie bei der Wasserstoffelektrode ausgebohrt und für die Chlorelektrode ebenfalls mit einem allerdings ohne Gummi eingedichteten Glasrohr versehen. Das Halogen, in diesem Falle Chlor, dringt mit ganz geringem Überdruck in diesen Kohlehohlkörper, diffundiert durch die Kohlewand und kommt so an der Grenzschicht mit dem Elektrolyten quantitativ zur elektromotorischen Betätigung. Ganz ähnlich ist der Vorgang in der Bromelektrode und der Jodelektrode, die weiter unten bei der spezielleren Beschreibung der Versuche noch genau dargestellt werden. Beide Elektroden, Wasserstoff- und Chlorelektrode, tauchen direkt in den Elektrolyten (Salzsäure), wobei, wie aus dem oben schon erwähnten Versuch über die Unempfindlichkeit des gesättigten Platinniederschlages der Wasserstoffelektrode gegen Chlor hervorgeht, kein Diaphragma noch irgendwelche anderen Trennungsmittel zwischen Kathode und Anode nötig sind. Alle weiteren Einzelheiten treten im Laufe der Beschreibung der Versuche klar zutage. Bei den getroffenen Elektrodenanordnungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit an Kathode und Anode so groß, daß schon mit äußerst kleinen Elektroden etwa von 1 cm^2 Querschnitt und 1—2 cm Höhe relativ bedeutende Ströme entnommen werden konnten, so daß für alle Spannungsmessungen die Benutzung des Kompensationsapparates wegfällt und direkt am Prä-

zisionsvoltmeter gemessen werden kann, was einen großen Vorteil bedeutet. Wir bedienten uns bei unseren Potentialmessungen eines Präzisionsvoltmeters vom Meßbereich 0—3 Volt einer Genauigkeit von einem Millivolt und einem inneren Widerstand von 1000 Ohm, von der Firma Siemens & Halske ausgeführt. Alle Hauptwerte wurden jedoch mit einem Kompensationsapparat nach Franke (Manganin) der Land- und Seekabelwerke A.-G., Köln-Nippes, einem Westonstandard-Normalelement der Weston Instrument Co., Berlin, und einem Galvanometer der Firma Hartmann und Braun mit einer Empfindlichkeit von $5{,}3 \cdot 10^{-7}$ Ampere nachgemessen.

Die praktische Schwierigkeit bei den Halogenwasserstoffkettenmessungen bei den bisherigen Konstruktionen, wo die freien Gase durch die nur durch ein Diaphragma getrennten Elektrodenräume streichen, liegen namentlich darin, besonders bei länger ausgedehnten Versuchen jede Diffusion der Gase und die damit verbundene Potentialstörung zu verhindern. So wurde die Innenzuleitung der Gase für die Potentialmessung mit großem Erfolg benutzt. In praktischer Beziehung hat diese Anordnung noch den Vorteil, daß die Endprodukte der Reaktion, die Salzsäure, zur Herstellung einer hochprozentigen Säure benutzt werden können, da dieselbe durch keine durchstreichenden Gase ihrer hohen Konzentration beraubt wird.

Alle im folgenden gegebenen Messungen wurden in einem elektrischen Thermostaten von folgender Bauart angestellt. Der Thermostat faßt 4 Liter Heizflüssigkeit und besteht aus einem Aluminiumbassin, das in eine mit Sägespänen ausgefüllte Holzkiste eingegipst ist. In dem in zwei Teilen abnehmbaren Holzdeckel sind drei Bechergläser (zur Beboachtung mit Chlor, Brom und Jod) eingelassen. Die Heizung geschieht, um die Temperatur genügend rasch variieren zu können, was für die späteren Versuche sehr wichtig ist, mit zwei in die aus verdünnter Kochsalzlösung bestehende Heizflüssigkeit eingesenkten Magnetitstäben (die uns gütigst von der Firma Griesheim-Elektron zur Verfügung gestellt wurden), die als zuführende Elektroden für einen Wechselstrom von 110 Volt und 10 bis 14 Ampere dienen, wobei die Heizflüssigkeit selbst als Heizwiderstand dient; die Magnetitelektroden werden dabei auch bei der längsten Betriebsdauer nicht angegriffen. Diese Vorrichtung eignet sich besonders gut, um die Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur zu ermitteln, weil auch die große Menge Heizflüssigkeit rasch erwärmt werden kann. Daneben war noch eine Nickelinheizspirale für 72 Volt Gleichstrom und Dauerverwendung bei konstanter Temperatur eingeführt (wenn keine speziellen Angaben, wurde immer bei 20° gemessen). Ein Quecksilberthermoregulator bediente den Heizstrom durch Vermittlung eines Schwachstrom-Starkstromrelais mit Eisenkontakten, die auch von 110 Volt nicht angegriffen wurden. Das im Zentrum des Thermostaten angeordnete Rührwerk wird mit einem kleinen Elektromotor betrieben.

Bei allen im folgenden gegebenen Messungen wurden keine Kupfer- oder Messingkontakte an allen Verbindungen angebracht, die sich irgendwie in der Nähe der Zelle befanden. Dadurch wurden störende Potentialsprünge vermieden, wie sie an den Kontaktstellen durch die Einwirkung der Halogene eintreten, was besonders bei höheren Temperaturen und den dabei entstehenden Halogenwasserstoffsäuredämpfen leicht vorkommt.

Alle Kontaktstellen zwischen Kohle und Meßleitung bestanden daher aus Platindrähten, die im Glas eingeschmolzen waren und entweder direkt oder mit Hilfe eines Gummiringchens an der Kohle befestigt waren.

Ein großer Vorteil der angewandten Anordnung besteht darin, eine leicht reproduzierbare Normalwasserstoffelektrode zur Verfügung zu haben, welche ihren Maximalwert sofort erreicht und starke Ströme zu entnehmen, also das Messen mit dem Voltmeter erlaubt.

1. Die Wasserstoff-Chlorkette.

Anordnung. Das Chlor wird von einer Chlorbombe geliefert, von welcher das Gas durch ein mit einem Kugelrezipienten versehenes Glasrohr direkt in die Elektrode dringt, wobei die Form der Glasröhre so gewählt wurde, daß der Kohleteil der Chlorelektrode direkt in die betreffende Zelle ragt. Das Glasrohr ist mit der Mündung der Bombe und der Elektrode mit Wasserglas-Asbestkitt fest verbunden, wobei der Kontakt an der Elektrode dadurch erreicht wird, daß ein an einen Platindraht angeschweißtes Platinband mit einem Bindfaden fest um den oberen Teil der Elektrode gebunden ist, und das ganze obere Ende völlig mit dem genannten Kitt überkleidet wird. Die freie in den Elektrolyten tauchende Kohle ist also nur etwa 2 cm lang und taucht völlig in den Elektrolyten.

Die Wasserstoffelektrode, welche parallel zur Chlorelektrode eingespannt ist, wird durch eine Wasserstoffbombe mit Rezipienten und Quecksilbermanometer (bis 2 Atmosphären) und einen durchschnittlichen Druck von 760 mm (wenn keine besonderen Angaben) gespeist. Dabei befindet sich in der Öffnung des Manometers etwas molekulares Silber fein auf Watte verteilt, um das Eindringen von Quecksilberdämpfen in die Wasserstoffleitung zu verhindern. Als Elektrolyt dient reine, normale Salzsäure.

Die Spannung wurde 20mal mit den Elektroden 1, 2 und 5 gemessen und betrug jedesmal genau:

1,360 Volt,

wobei die Abweichung nie mehr als 0,001 Volt betrug.

Die Dauer der Spannungseinstellung war meist nur ein Bruchteil einer Sekunde und betrug im Maximum 10 Sekunden. Auch nach kurzer Kurzschlußbelastung stellt sich das Potential in wenigen Sekunden wieder ein.

2. Die Wasserstoff-Bromkette.

Die Diffusionswasserstoffelektrode taucht als Kathode in Normal-HCl, die durch ein Diaphragma gegen den Anolyt Normalkaliumbromid abgegrenzt ist. Als Anode dient eine Kohleelektrode, die mit einigen Tropfen Brom beschickt wird, und in welche als Stiel und Kontakt ein dünnerer Kohlestab eingeschliffen ist, der den Hohlraum vollständig verschließt. Bei sonst gleichen Bedingungen wie unter 1 (20° und 760 mm Druck) ergab die Kette einen Wert von

1,080 Volt

mit einer Fehlergrenze von weniger als 0,001 Volt bei 20 Messungen mit den Elektroden 1, 2 und 5.

Denselben Wert ergab die Kette, wenn statt der eben geschilderten Anordnung als Anode ein Platinblech in eine Normalkaliumbromidlösung, die an Brom gesättigt war, eingesenkt wurde.

3. Die Wasserstoff-Jodkette.

Bei gleichbleibender Kathode dient als Anode zunächst die im vorigen Abschnitt angegebene Kohleelektrode, in welche einige Tropfen Jodlösung gegeben wurde. Als Lösungsmittel diente der Reihe nach:

1. Kaliumjodid,
2. Äthylalkohol,
3. Benzol,
4. Äther,
5. Schwefelkohlenstoff,
6. Tetrachlorkohlenstoff.

Dabei war es interessant, zu beobachten, ob das so durch verschiedene Lösungsmittel eingeführte Jod verschiedene Potentialwerte erzeugt.

Folgende Tabelle gibt darüber Aufschluß:

Kathode	Druck	Elektrolyt	Temp.	J_2 gelöst in	Spannung in Volt
1. H_2-Elektrode	760	n-HCl	18°	KJ 5 %	0,5400*
2. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	Alkohol 5 %	0,5400*
3. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	Benzol 5 %	0,5420
4. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	Äther 5 %	0,5410*
5. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	CS_2 5 %	0,5390
6. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	CCl_4 5 %	0,5405
7. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	C-Elektrode mit J_2-Überzug	0,5400*
8. H_2-Elektrode	760	n-KJ	18°	Pt-Elektrode mit J_2-Überzug	0,5400*

Die Einstellung der Potentiale war namentlich bei den mit * bezeichneten Lösungsmitteln sehr scharf. Besonders interessant sind die Fälle 7 und 8, bei welchen eine dünne Schicht Jod aus alkoholischer Lösung einmal auf einen Kohlenstab und ein zweites Mal auf ein Platinblech durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels abgeschieden wurde. Da die erhaltenen Resultate praktisch zusammenfallen, liegt der Gedanke nahe, daß bei molekularem sowie bei organisch gelöstem Jod dasselbe zuerst in den Elektrolyten dringt und von dort aus erst auf die Elektrode polarisierend wirkt. —

Ich will an dieser Stelle nicht versäumen, über die Bedeutung des inneren Wasserstoffdruckes in unseren Elektroden einiges zu sagen.

Was den Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden anbelangt, verweise ich auf die klare Darstellung dieses Themas durch Theodor Wulf (Z. f. phys. Chem. **48**. 87. 1904), welcher nachweist, daß der Einfluß des Gasdruckes auf das Potential der Ketten quantitativ gemäß der Helmholtzschen Formel:

$$E = E_0 + \frac{0{,}0577}{n} \cdot \log^{10} \frac{p}{p_0}$$

verläuft, was für Wasserstoff und Chlor eine Potentialänderung von

$$\frac{0{,}05777}{2} = 0{,}0288 \text{ Volt}$$

bedingt, so oft der Druck verzehnfacht wird.

Da wir nun bei unseren Messungen höchstens mit Drucken von 760 mm Hg arbeiteten, ist es klar, daß dieser Überdruck auf das Potential keinen Einfluß hat, da dasselbe mehr zu einer vollkommenen Sättigung, also zum Einpressen des Gases in die Poren des Metalls verwendet wird, während der Wasserstoff an der Oberfläche der Elektrode ja nur unter dem Druck des Elektrolyten, also praktisch unter keinem Überdruck steht. Um jedoch bei stetiger Belastung jede Polarisation der Elektrode zu vermeiden, ist es ratsam, den Druck nie wesentlich unter 760 mm Hg sinken zu lassen.

G. Abhängigkeit des Potentials von der Temperatur.

Eine der wichtigsten Messungen, welche die neue Diffusionswasserstoffelektrode in Verbindung mit dem entsprechenden Halogenelektroden in einfacher Weise durchzuführen erlaubt, ist die Untersuchung der Abhängigkeit des Potentials dieser Ketten von der Temperatur. Die bisher gemachten Messungen dieser Art und die daraus berechneten Temperaturkoëffizienten wurden so ausgeführt, daß zwei bestimmte Temperaturen herausgegriffen und die entsprechende Potentiale beobachtet wurden (vgl. I w a n A k u n o f f, Z. Elektrochem. 7. 354. 1900).

Dabei wird die Annahme gemacht, daß der Temperaturkoëffizient überall konstant sei oder, anders ausgedrückt, daß die Temperaturspannungskurve eine Gerade sei. So selbstverständlich dies auch erscheinen mag, so hat sich doch herausgestellt, daß dies nicht überall den Tatsachen entspricht, sondern daß, wie nachher gezeigt wird, die Wasserstoff-Brom und die Wasserstoff-Chlorkette in gewissen Temperaturintervallen von dieser Annahme abweichen. Über die Messung der Temperaturkoeffizienten der Wasserstoff-Brom- und Wasserstoff-Jodkette liegen übrigens bisher keinerlei Daten vor.

Die allgemeinen Versuchsbedingungen waren folgende:

Die Messungen wurden in dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Thermostaten ausgeführt, wobei — was besonders wichtig — die Heizeinrichtung mit den Magnetitstäben eine rasche Änderung der Temperatur erlaubte. Damit jedoch, wo Kathoden- und Anodenraum durch eine Tonzelle getrennt sind, die beiden Elektrodenräume dennoch gleichmäßig erwärmt wurden, sorgte man dafür, daß die Temperatursteigerung dennoch nicht zu rasch eintrat. Eine Temperatursteigerung um 5° C brauchte bei dieser langsam gehaltenen Erwärmung 7 Minuten.

Die Messungen wurden jeweilen mit verschiedenen Elektroden ausgeführt, wobei alle Kontaktstellen aus Platin hergestellt waren. Dies war besonders wünschenswert, da bei höheren Temperaturen die Halogene sich leicht verflüchtigen und unedle Kontaktstellen angreifen. Die Tonzelle wird vor jeder Messung längere Zeit ausgewaschen.

Die Temperaturmessung geschah im Inneren der Zelle mit einem Thermometer von $^1/_{10}$ Grad.

Die anfangs eingeschlagene Methode der Temperaturmessung mit einem Widerstandsthermometer wurde bald wieder verlassen, da die Ablesung nicht nach Zeit- oder Spannungsintervallen, sondern nach Temperaturintervallen vorgenommen wurde. Dazu eignet sich das Widerstandsthermometer wenig. Auch konnte das Verfahren nicht in dem Sinn abgeändert werden, daß nach Spannungsintervallen abgelesen würde, was aus folgen-

dem Grunde nicht angebracht war: Da die Aufladung der Diffusionswasserstoffelektrode eine sehr starke ist, während das Präzisionsmillivoltmeter oder der Kompensationsapparat nur geringe Ströme beanspruchen, wäre es möglich, daß bei wachsender Temperatur, also bei sinkender Spannung, die Elektrode immer noch eine Zeitlang die Spannung einer vorhergehenden Temperaturstufe beibehält. Um dem entgegenzuwirken, wurde eine Kurzschlußmethode angewandt, d. h. die Kette wird, kurz vor dem der Temperaturpunkt erreicht ist, an welchem die Ablesung zu geschehen hat, und zwar etwa 0°,50 unterhalb derselben, für 3—5 Sekunden kurz geschlossen, um jede Überpolarisation einer vorhergehenden Temperatur gründlich zu beseitigen. Zur Ermittlung des Temperaturkoëffizienten jeder Kette wurden nun nicht nur zwei Temperaturen herausgegriffen, sondern die kontinuierliche Änderung der Spannung mit der Änderung der Temperatur verfolgt. Die Ablesung geschah in Intervallen von 5°, der Druck in den Wasserstoffelektroden betrug immer genau 760 mm Hg.

1. Die Wasserstoff-Chlorkette.

Zur Ermittlung der Temperaturspannungskurve und des Temperaturkoëffizienten dieser Kette wurde folgende Versuchsanordnung benutzt. Da es sich nur um kleine Stromentnahme handelt, wurde vorgezogen, durch Anwendung eines Diaphragmas von jeder Diffusion der Halogene sicher zu sein. Damit dadurch keine verschiedene Erwärmung hervorgerufen wird, kam nicht eine Tonzelle, sondern eine Tonwand in Anwendung, die das Becherglas in zwei gleiche Teile teilt, wobei eine völlig gleichmäßige Erwärmung garantiert ist.

In den Kathodenraum dieser Zelle tauchte eine mit Platinkontakt versehene Diffusionswasserstoffelektrode. (Die Kontaktvorrichtung bestand aus einem in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht, der mit Hilfe eines Gummiringes an die Elektrode gepreßt wurde.)

In den Anodenraum ragte die Kohlechlorelektrode, wie sie oben schon beschrieben wurde. Die Bombe selbst war an der Wand des Abzuges festmontiert. Alle Messungen wurden im Abzuge ausgeführt, während die Meßinstrumente durch dicke Kupferdrähte mit der Zelle verbunden waren und sich in einiger Entfernung auf einem Meßtisch befanden, auf dem mit geeigneten Widerständen und Schaltern abwechselnd Kompensationsapparat und Voltmeter in den Nebenschluß gelegt werden konnten, während das Amperemeter mit einem Widerstand von 0 bis unendlich im Hauptschluß lag.

Nun wurde die Temperatur von 0—80° variiert und dabei alle 5 Grade (im Innern der Zelle gemessen) eine Spannungsablesung vorgenommen. Dabei erwies sich für die Wasserstoff-Chlorkette die Spannungsänderung im Intervall 0—70° völlig konstant, und zwar betrug sie

0,0100 Volt für 10° Celsius.

Der Wert für 75° (und die darüberliegenden Werte) war nicht genau zu ermitteln und mußte die Temperatur von 70° an rasch gesteigert werden, um das Entweichen des Chlors zu verhindern. Doch konnte der Wert 75° einige Male scharf erhalten werden (3 von 6 Messungen).

Die Messung wurde 6mal wiederholt und lieferte die bei allen Messungen genau übereinstimmenden Werte folgender Tabelle.

Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der H_2-Cl_2-Kette.
Elektrolyt = n-HCl; H_2-Druck = 760 mm Hg.

Temperatur in °C	Spannung	Temperatur in °C	Spannung
0	1,3800	45	1,3350
5	1,3750	50	1,3300
10	1,3700	55	1,3250
15	1,3650	60	1,3200
20	**1,3600**	65	1,3150
25	1,3550	70	1,3100
30	1,3500	75	1,3050
35	1,3450	80	1,2900
40	1,3400		

Aus dieser Tabelle läßt sich der Temperaturkoëffizient leicht bestimmen:

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{0{,}0700}{70} = -\frac{0{,}0100}{10} = -\mathbf{0{,}00100}.$$

Dabei ist der Temperaturkoëffizient an allen Temperaturpunkten konstant (Fig. 14).

Beiliegende Kurve zeigt den Verlauf der Temperaturspannungsfunktion.

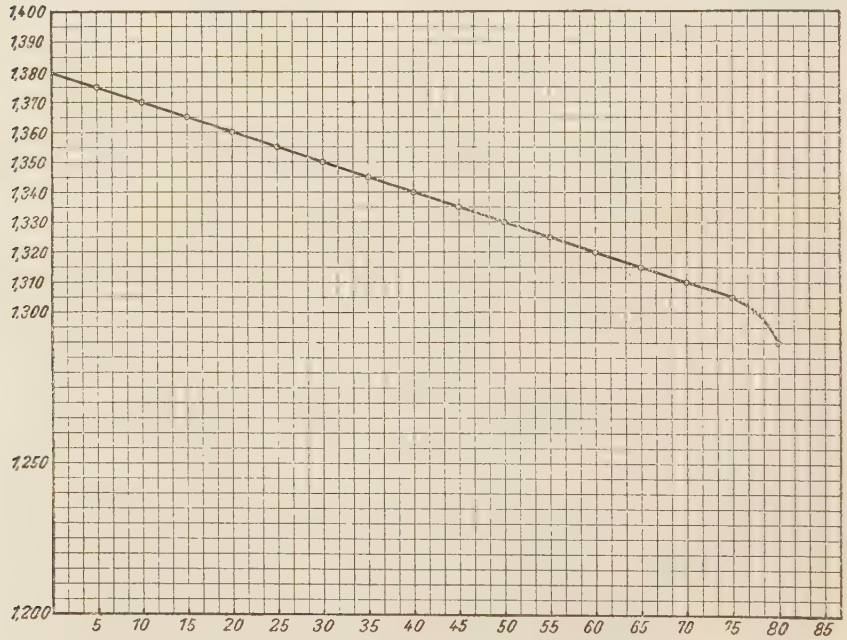

Fig. 14. Temperatur-Spannungskurve der Wasserstoff-Chlorkette (in n-HCl).

2. Die Wasserstoff-Bromkette.

Die Wasserstoff-Bromkette wurde mit einer ähnlichen Versuchsanordnung gemessen wie die Wasserstoff-Chlorkette. Anfangs wurde als Anode die oben erläuterte Hohlelektrode angewandt, die mit einigen Tropfen

Brom beschickt wurde. Bei höheren Temperaturen jedoch zeigte diese Elektrode den großen Nachteil, daß im Inneren der Kohle das Brom verdampfte und so als gasförmiges Brom an die oberen Teile der Wasserstoffelektrode gelangte und dort störend wirkte. Es wurde deshalb die andere Anordnung vorgezogen, daß in den Anodenraum eine 0,5 normale Bromlösung gegeben wurde, während als Anode ein Platinblech diente. Beide Anordnungen lieferten gleiche Daten und erlaubte die letztere eine einwandfreie klare Ablesung bis 75°.

Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der H_2Br_2-Kette.

Temperatur in °C	Spannung in Volt	Temperatur in °C	Spannung in Volt
0	1,100	45	1,070
5	1,095	50	1,065
10	1,090	55	1,060
15	1,085	60	1,055
20	1,080	65	1,050
25	1,079	70	1,045
30	1,079	75	1,010
35	1,077	80	
40	1,075	85	

Schon die ersten Versuche, die bei der Wasserstoff-Bromkette zur Ermittlung des Temperaturkoëffizienten vorgenommen wurden, gaben Veranlassung, sich nicht mit zwei Werten zu begnügen, sondern die Temperaturspannungsfunktion im ganzen möglichen Intervall zu verfolgen. Es zeigte sich nämlich, daß im Gegensatz zur Wasserstoff-Chlorkette, wo der Temperaturkoëffizient für alle Punkte gleich ist, hier im Intervall

$$20^0 < t < 40^0$$

der Temperaturkoëffizient bis zu sehr kleinen Werten abnimmt. Diese sonderbare Erscheinung gab Anlaß zur öfteren Wiederholung der Versuche. Doch die 14mal ausgeführten Messungen bestätigten das Resultat. Angeführte Tabelle gibt die Mittelwerte aller Ablösungen, welche in beiliegender Kurve aufgetragen sind (Fig. 15):

Wir sehen aus Tabelle und Kurve, daß der Temperaturkoëffizient der Bromwasserstoffkette in den Intervallen 0—20° und 40—70° konstant ist, und zwar gleich dem Temperaturkoëffizienten der Wasserstoff-Chlorkette, nämlich

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{0{,}0200}{20} = -\frac{0{,}0300}{30} = -\mathbf{0{,}00100}.$$

Während er in dem Intervall $20 < t < 40$ auf fast 0 sinkt. In diesen Intervallen hat der Koëffizient folgende Einzelwerte:

Intervall	Temperaturkoëffizient
20—25°	0,00020
25—30°	0,00000
30—35°	0,00040
35—40°	0,00040

Diese höchst interessante Erscheinung rechtfertigt eine kontinuierliche Messung des Temperaturkoëffizienten.

3. Die Wasserstoff-Jodkette.

Die Messung des Temperaturkoëffizienten der Wasserstoff-Jodkette, welche außer den Vorversuchen 6mal ausgeführt wurde, zeitigte ganz ähnliche Werte wie die Wasserstoff-Bromkette. Auch hier ist der Tem-

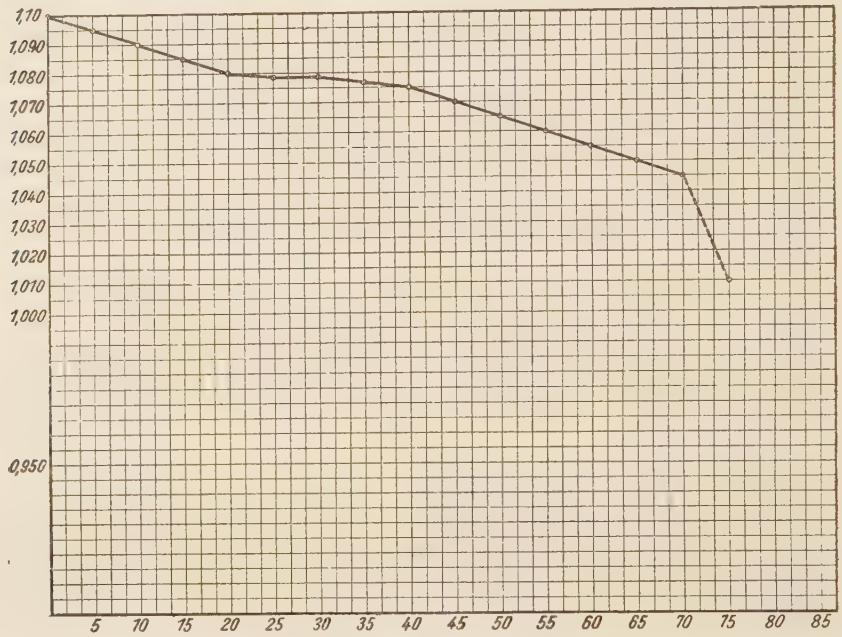

Fig. 15. Temperatur-Spannungskurve der Wasserstoff-Bromkette. ($H_2Pt/n \cdot HCl/nKBr + 0{,}5\ nBr_2/Pt$).

peraturkoëffizient mit Ausnahme des Intervalls $20^0 < t < 40^0$ konstant und gleich dem Temperaturkoëffizienten der Wasserstoff-Chlorkette, nämlich **0,00100**.

Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der H_2-J_2-Kette.

Temperatur in °C	Spannung in Volt	Temperatur in °C	Spannung in Volt
0	0,560	45	0,530
5	0,555	50	0,525
10	0,550	55	0,520
15	0,545	60	0,515
20	0,540	65	0,510
25	0,540	70	0,505
30	0,539	75	0,500
35	0,537	80	0,493
40	0,535		—

In dem Intervall $20^0 < t < 40^0$ jedoch nimmt der Temperaturkoëffizient wieder sehr geringe Werte an, und die Spannung sinkt in diesem Intervall (wie bei der Wasserstoff-Bromkette) für 20^0 nur um 0,005 Volt.

Aus der Tabelle sehen wir die Mittelwerte der Messung (die Mittelwertsangaben beziehen sich hier wie auch im vorigen Abschnitt nur auf das Unstetigkeitsintervall, während sich die anderen Werte völlig decken).

In dem Intervall nimmt der Temperaturkoëffizient folgende kleine Werte an:

Intervall	Temperaturkoëffizient
20—25°	0,00000
25—30°	0,00020
30—35°	0,00040
35—40°	0,00040

Aus der Kurve ersehen wir den Verlauf der Spannungstemperaturfunktion; außer dem genannten Temperaturintervall bildet die Kurve eine Gerade (Fig. 16).

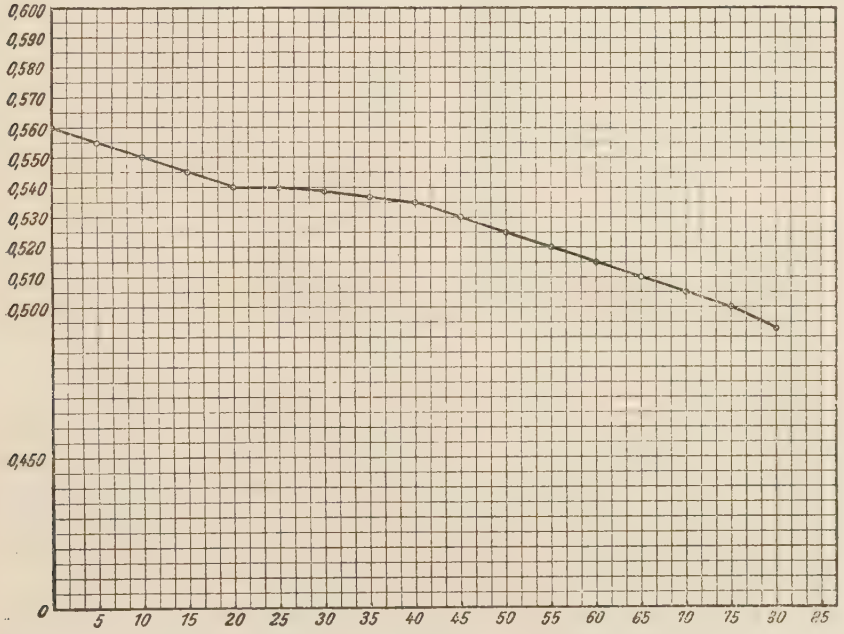

Fig. 16. Temperatur-Spannungskurve der Wasserstoff-Jodkette. ($H_2Pt/nHCl/nKJ + 0{,}5\,n \cdot J_2/Bt$).

H. Untersuchungen über die Belastungsmöglichkeit einer Diffusionswasserstoffelektrode.

Wie schon oben erwähnt, ist das qualitativ und quantitativ sicherste Prüfungsmittel für eine Diffusionswasserstoffelektrode die Stromstärkespannungskurve bei der Belastung derselben. Dabei wurde das Voltmeter direkt an die Pole der Zelle angelegt, also in der Kapelle selbst aufgestellt, wobei es zum Schutz in einem dichtschließenden Holzkasten mit Glasdeckel eingebaut wurde. Es stellte sich schon bei den Vorversuchen heraus,

daß die Belastungsgrenze nur durch die Wasserstoffelektrode gegeben ist und die Chlorelektrode nicht polarisiert wurde, sofern sie genügend groß gewählt ist.

Spannungsänderung der H_2-Br_2-Kette bei Belastung

Milliamp.	2 cm tief Volt	2 cm tief Volt	1 cm tief Volt
0	1,080	1,080	1,080
10	1,040	1,050	1,055
20	1,005	1,030	1,025
30	0,994	1,000	1,000
40	0,970	0,980	0,970
50	0,900	0,955	0,940
60	0,870	0,930	0,910
70	0,840	9,903	0,880
80	0,800	0,880	0,845
90	0,765	0,850	0,810
100	0,730	0,830	0,770
110	0,695	0,800	0,725
120	0,655	0,780	0,680
130	0,620	0,750	0,625
140	0,590	0,715	0,570
150	0,560	0,680	0,485
160	0,520	0,650	0,335
170	0,480	0,620	0,060
180	0,435	0,590	—
190	0,400	0,555	—
200	0,360	0,530	—
210	0,300	0,495	—
220	0,190	0,460	—
230	0,040	0,430	—
240	—	0,360	—
250	—	0,300	—
260	—	0,150	—

Es wurde deshalb mit der für die Meßinstrumente am ungefährlichsten Bromelektrode gearbeitet, und zwar mit einem größeren Modell von 6 cm Kohlenlänge. Die Wasserstoffelektroden waren sämtliche 2 cm tief in den Elektrolyten eingesenkt. Eine Messung mit einer nur 1 cm tief eingesenkten Elektrode zeigte deutlich, wie die Belastungsgrenze durch die Wasserstoffelektrode gegeben ist (Fig. 17).

Betrachten wir nun nebenstehende Tabelle und die dazugehörigen Kurven. Wir haben dabei jeweilen zwei Abschnitte zu unterscheiden: Erstens das Kurvenstück $A - P$; diese Werte sind sowohl vorwärts wie rückwärts erhältlich und können an jedem Punkt beliebig lang aufrecht erhalten werden. In diesem Kurvenstück gilt für die Belastung nur die Beziehung:

$$E = i \cdot (wi + wa).$$

Der stromliefernde Vorgang an den Elektroden ist rasch genug, um eine Polarisation zu verhindern. Ganz anders im Kurvenstück $P - Z$. Hier kommt zur obigen Beziehung der Einfluß der Polarisation hinzu. Die Diffusion und Aktivierung des Wasserstoffs geht nicht mehr rasch genug vor sich, um die verlangte Stromstärke zu liefern und die betreffende Spannung aufrechtzuerhalten (Fig. 18).

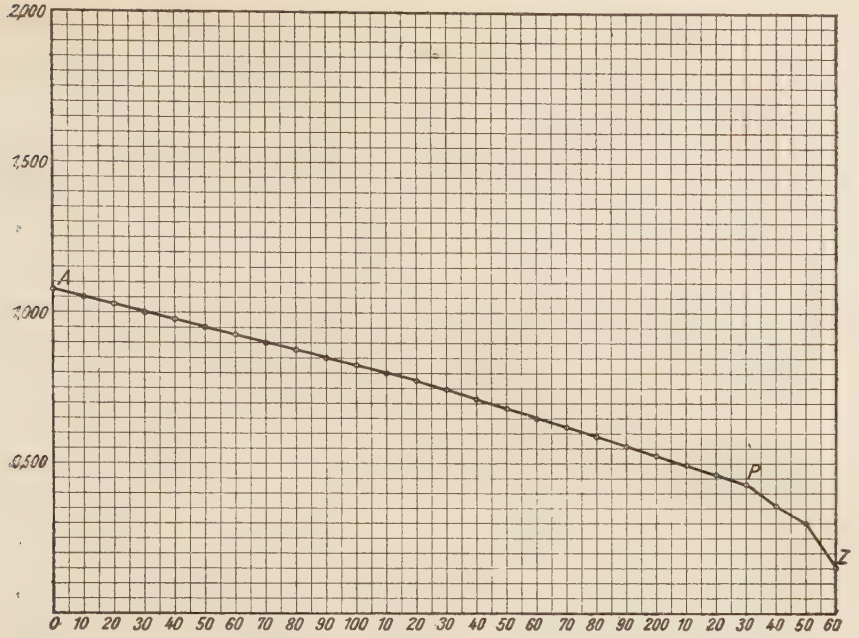

Fig. 17. Belastungskurve der Elektrode 2. 2 cm tief eingesenkt.

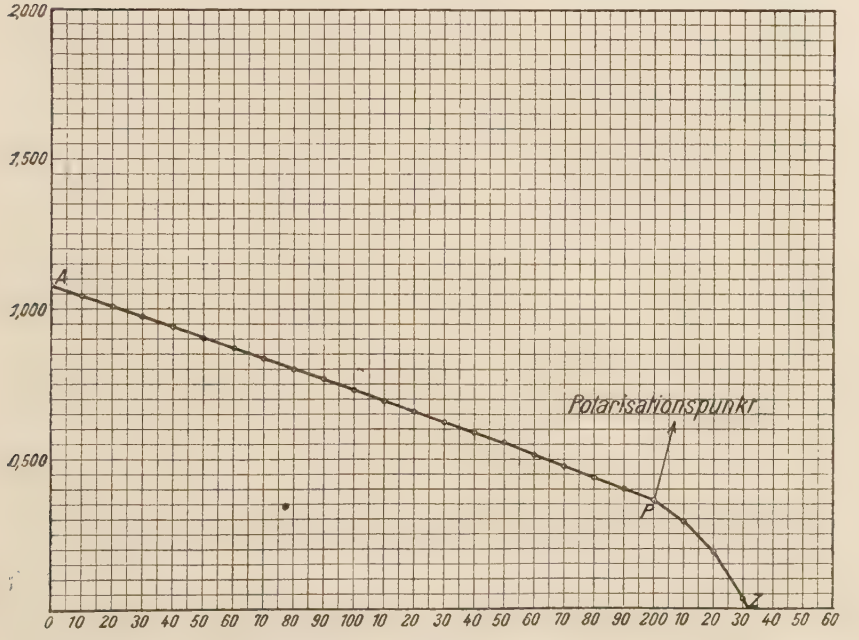

Fig. 18. Belastungskurve der Elektrode 1. 2 cm tief eingesenkt.

Es tritt infolgedessen Polarisation ein. Die betreffenden Spannungen können auf die Dauer nicht aufrechterhalten werden, und es ist nicht

möglich, die Kurve rückwärts zu durchlaufen. Findet einmal Polarisation statt, so erholt sich die Elektrode erst nach einiger Zeit, vorausgesetzt, daß sie nicht von dem betreffenden Anodenhalogen auf dem Wege einer Konzentrationskette anodisch polarisiert wird, was dann geschieht, wenn die Elektrode zu lange kurzgeschlossen bleibt. Bei einer solchen kurzgeschlossenen Kette geht die Wirkung des am Platin durch Konzentrationskette abgeschiedenen Halogens so weit, daß dasselbe von Brom und Chlor glatt gelöst wird. Man hat also immer dafür zu sorgen, daß kein zu langer Kurzschluß entsteht und auch sonst die Wasserstoff-

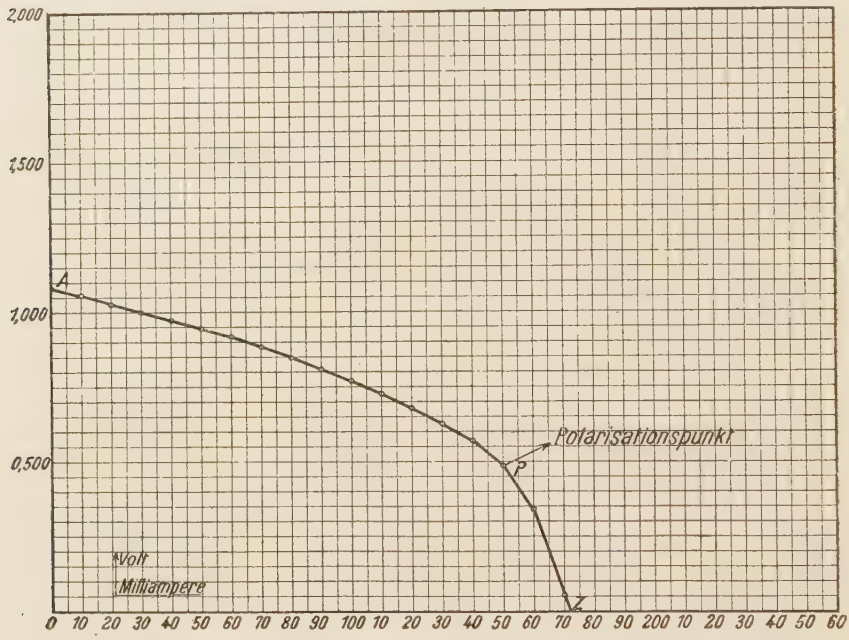

Fig. 19. Belastungskurve der Elektrode 1. 1 cm tief eingesenkt.

diffusionselektrode unter Druck bleibt, sobald ihr äußerer Stromkreis geschlossen wird (Fig. 19).

Der Punkt *P*, bei welchem die Polarisation einsetzt, nennen wir den Polarisationspunkt und sehen in ihm das quantitative Kriterium für die Leistungsfähigkeit einer Wasserstoffelektrode. Auf allen drei Kurven lassen sich die beiden Kurvenstücke deutlich unterscheiden.

I. Bestimmung der Neutralisationswärme aus den Spannungen der Wasserstoffhalogenkette in alkalischer Lösung.

Die von Ostwald (Lehrbuch für Allgemeine Chemie II) aufgestellte Theorie der Gasketten schließt auf eine Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Natur der unangreifbaren Elektroden ebenso wie von der Natur des Elektrolyten und dessen Konzentration. Dieses Gesetz, welches für die Knallgaskette vollkommene Gültigkeit hat, gilt jedoch nicht mehr, wenn das Reaktionsprodukt der Kette nicht Wasser, sondern eine Säure, wie z. B. die Halogenwasserstoffsäure, ist.

Wird nämlich eine solche Kette in alkalischem Elektrolyten betätigt, so ist das Endprodukt der Reaktion nicht mehr die freie Säure, sondern deren Salz der angewandten Base. Es ist klar, daß in diesem Fall die Energietönung sämtlicher in der Anordnung sich abspielenden Prozesse um den Betrag der Neutralisationswärme, nämlich der Bildungswärme des Vorgangs

$$H' + OH' = H_2O + 13{,}7 \text{ cal.}$$

von der Energietönung in saurer Lösung differiert. Es sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden:

1. Entweder tritt die betreffende Neutralisationsenergie als Wärmeenergie zutage, d. h. die Kette erwärmt sich um den betreffenden Wert, während alle weiteren Verhältnisse gleichbleiben.

2. Diese Energie macht sich als elektrische Energie in Erhöhung der E.M.K. der Kette geltend.

Erster Fall wurde in sorgfältiger kalorimetrischer Messung geprüft.

Verwendet wurde ein Kalorimeter, bestehend aus drei ineinanderpassenden Glasgefäßen, die in Asbestringen aufgehängt waren. Der Wasserwert des Kalorimeters wurde mit einer eingeführten Nickelinheizspirale bestimmt. Die Temperaturmessung geschah mit einem Widerstandsthermometer von 25 Ohm Widerstand der Firma W. C. Heräus (Hanau), dessen Widerstand mit einer Brücke der Firma Edelmann, einem Vergleichswiderstand und Nullinstrument von Hartmann & Braun bestimmt wurde.

Das Resultat der Untersuchung kann aus folgender Tabelle entnommen werden:

Sauer-Elektrolyt 0,5 n-HCl	Basischer Elektrolyt 0,5 n-NaOH
Mittlere Stromstärke = 160 M.A. Anfangstemperatur = 17,35° Endtemperatur = 19,11°	Mittlere Stromstärke = 160 M.A. Anfangstemperatur = 17,26° Endtemperatur = 19,00°
Temperaturdifferenz = 1,75° Zeit = 75 Min. H_2-Druck = 760 mm Hg	Temperaturdifferenz = 1,75° Zeit = 75 Min. H_2-Druck = 760 mm Hg

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die in 1 gemachte Annahme dahinfällt. Die Neutralisationswärme tritt nicht als freie Wärmeenergie zutage. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit, nämlich, daß die entstehende Wärme sich in einer Steigerung der E.M.K. der Kette äußert, was auch einwandfrei gezeigt wurde.

Die Erhöhung der Spannung der Halogenwasserstoffketten in alkalischer Lösung kann mit unserer Anordnung direkt mit dem Millivoltmeter gemessen werden: Eine Wasserstoffdiffusionselektrode mit 760 mm Überdruck ragt in 0,5 n-NaOH. Die Anode besteht aus einer wie oft benutzten ausgebohrten Kohleelektrode, in welche die verschiedenen Halogene eingeführt werden.

Dabei wurden folgende Ablesungen gemacht, die in folgender Tabelle unter Anwendung der verschiedenen Halogene miteinander verglichen werden:

Spannungen der Halogenwasserstoffketten in alkalischem Elektrolyt.

Kette	n-HCl Elektrolyt	n-NaOH	Differenz
PtH_2/CCl_2	1,360	1,960	0,600
PtH_2/CBr_2	1,080	1,670	0,590
PtH_2/CJ_2	0,540	1,120	0,580
			Mittel: **0,590**

$$\pi' = \frac{13740}{23073} = \mathbf{0{,}5955}.$$

Mit der neuen Halogenelektrode ist es also gelungen, die Wasserstoff-Halogenketten in alkalischen Elektrolyten zu betätigen, wobei resultierte, daß die gesamte Neutralisationsenergie sich elektromotorisch betätigt. Wenn dies nämlich der Fall ist, muß nach Thomson folgende Beziehung herrschen:

$$\frac{E}{n} = \frac{13\,740}{23\,073} = \mathbf{0{,}5955}\ \text{Volt.}$$

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmt dieser Wert auf 5‰ Genauigkeit mit dem berechneten Wert überein, die Neutralisationswärme betätigt sich also quantitativ.

Hiermit ist bewiesen, daß der von Ostwald aufgestellte Satz der Unabhängigkeit der Spannung von Gasketten vom Elektrolyten nur für Ketten gültig ist, deren Endprodukte nicht mit dem Elektrolyten in Reaktion treten, wie etwa bei den „Säureketten" (Halogenwasserstoffkette), bei welchen sich die Neutralisationswärme zwischen Säure und Basis elektromotorisch betätigt. Dabei wird natürlich die Richtigkeit des Ostwaldschen Gesetzes in keiner Weise bezweifelt, vielmehr nur sein Gültigkeitsbereich beschränkt und die Säureketten ausgenommen. Da wir eben mit der Thomsonschen Formel die Äquivalenz zwischen Neutralisationswärme und E.M.K. auf 5‰ Genauigkeit nachwiesen, kann die Spannungsmessung der Wasserstoffhalogenketten in alkalischer Lösung als eine neue Methode zur Bestimmung der Neutralisationswärme (des Wassers aus seinen Ionen) angesehen werden.

K. Weitere Verwendung der Diffusionswasserstoffelektrode und technischer Ausblick.

Neben der technischen Verwendung der Diffusionselektrode kann sie zahlreichen wissenschaftlichen und praktischen Zwecken dienen, von denen hier nur zwei angegeben werden mögen.

Seit den Arbeiten von Prof. Dr. Leonor Michaelis (siehe Lehrbuch der Wasserstoffionenkonzentration, Springer-Verlag; Michaelis und Rona, Biochem. Z. **18**. 317—339. 1909; L. Michaelis und W. Davidoff, Biochem. Z. **46**. 131—150. 1912) hat die elektromotorische Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen in Biologie und Medizin immer mehr an Bedeutung gewonnen. Durch die leicht herstellbare und genau reproduzierbare Diffusionswasserstoffelektrode, die erstens von der Viskosi-

tät der zu untersuchenden Lösung unabhängig ist, zweitens so starke Ströme liefert, daß die umständliche Poggendorf-Ostwaldsche Methode durch Messung mit einem genügend empfindlichen (Milli-)Voltmeter ersetzt werden kann, ist hier eine neue Möglichkeit zur weiteren Entfaltung dieser Methode gegeben, die sicher bei der wichtigen katalytischen Eigenschaft der Wasserstoffionen eine immer größere Rolle spielen wird.

Das zweite Gebiet einer Anwendungsmöglichkeit ist die bekannte elektrometrische Titration (W. Böttger, Z. phys. Chem. **24**. 253—301. 1897, Lab. Ostwald; E. Salm, Z. phys. Chem. **57**. 471—503. 1906, Lab. Friedenthal; R. Lorenz und A. Mohn, Neutralpunktsbestimmungen mit der Wasserstoffelektrode. Z. phys. Chem. **60**. 422—430. 1907), bei der die neue Elektrode sich besonders durch die Lieferung starker Ströme bewährt und deshalb rasche Ablesung durch einfache Instrumente ermöglicht. Eventuell kann auch beobachtet werden, während sich die fraglichen Reaktionen im Gang befinden. Es ist deshalb zu erhoffen, daß diese beiden Meßmethoden sich auch immer mehr überall da in den technischen Betrieben einbürgern, wo die bisherigen Methoden zu kompliziert waren.

In der Einleitung legten wir die technische Bedeutung der Gasketten im allgemeinen dar, als dem einzigen Ausweg zu einer Steigerung der elektrischen Energieausnutzung der Brennstoffe. Im Beginn der Arbeit wurde gezeigt, wie der Versuch der Verwirklichung dieses Brennstoffelements aus folgenden Gründen scheiterte:

1. Chemische Polarisation, besonders der Wasserstoffelektrode.
2. Konzentrationspolarisation, hervorgerufen durch die Diffusionen, durch das Diaphragma.
3. Großer innerer Widerstand durch die unerläßliche Anwendung eines Diaphragmas.
4. Unwirtschaftliche Endprodukte (nur verdünnte Salzsäure).

Alle diese Schwierigkeiten können nach dem Gesagten als völlig überwunden betrachtet werden. Die Kette liefert auf kleinstem Raum, bei geringem spezifischem Gewicht der anzuwendenden Materialien starke Ströme und erlaubt eine quantitative Ausnutzung des Wasserstoffs, wie der Halogene. Die Konzentrationspolarisation wie der große innere Widerstand sind durch die Anwendungsmöglichkeit einer Einelektrolytzelle ohne Diaphragma überwunden. Die Endprodukte sind technisch verwertbar (Salzsäure von höchster Konzentration).

Da, wie schon ausgeführt, das Halogen leicht aus der Halogenwasserstoffsäure und Luft nach Deacon zurückgewonnen werden kann, so sind in bezug auf die technische Ausbeutung dieser Kette weitgehende Hoffnungen berechtigt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Wasserstoff-Chlorkette wird einer genauen Untersuchung unterzogen, speziell in bezug auf chemische Polarisation der Gaselektroden, namentlich der Wasserstoffelektrode, Konzentrationspolarisation und inneren Widerstand der Zelle durchgearbeitet.

2. Bei den Versuchen mit der Wasserstoffelektrode wird erkannt, daß der eigentlich wesentliche Vorgang bei den bisherigen Elektroden weniger in einer Zuleitung der Gase an die unter dem Elektrolyt liegenden Partien der Elektrode zu suchen ist, als vielmehr in einer Diffusion durch das Platinmohr von den trockenen Teilen der Elektrode zu den benetzten.

3. Dabei werden ausgedehnte Untersuchungen über die Struktur der Platinniederschläge unternommen. Zunächst werden die Grundlinien der experimentell erkannten Tatsachen dargelegt, welche nachher mit mannigfachen Versuchen bewiesen werden. Zwischen kristallinem Platin und Platinmohr sind in bezug auf Porosität und Struktur des Platins alle Zwischenstufen möglich, und es ist nachgewiesen worden, daß das Metall amorph, glänzend und mit metallischem Charakter, aber dennoch homogen mit Poren durchsetzt auf geeignete Weise elektrolytisch dargestellt werden kann.

4. Die Sorption von Gasen in Edelmetallen wie Platin oder Palladium zerfällt in zwei in ihren Wirkungen scharf zu unterscheidende Erscheinungen: Die Absorption und die dazugehörige Kapillardiffusion, welche auf einem mechanischen Eindringen des Gases in die Poren des Metalls beruht, an sich jedoch keine aktivierende Wirkung hat, jedoch für die Sättigung der Elektrode von entscheidender Bedeutung ist. Zweitens in die Okklusion, welche eine echte Lösung bedeutet, die elektromotorische Aktivierung hervorruft und das Gas nur extrem langsam durch molekulare Diffusion weiterleitet.

5. Auf dieser Erkenntnis fußt meine Neukonstruktion der Wasserstoffelektrode, die Diffusionswasserstoffelektrode, bei welcher durch metallisches, aber poröses Platin auf einer Kohleunterlage das Gas vom Inneren der Elektrode an die Oberfläche diffundiert und sich dort betätigt.

6. Die Herstellung der Diffusionselektroden und die Erreichung möglichst günstiger Porenverhältnisse wird mitgeteilt.

7. Der experimentelle Beweis, daß es sich bei der Durchdringung des Gases durch das Metall tatsächlich um die Folge einer Porosität handelt, wird durch 8 Versuchsgruppen erbracht:

a) Mikroskopische Beobachtungen.
b) Mikroskopische Photographien.
c) Messung von Porenzahl und Porenweite.
d) Berechnung der Niederschlagsdicke.
e) Diffusion von Wasser durch die Poren des Platins durch erhöhten Druck.
f) Erwärmung der Elektrode durch katalytische Verbrennung des Wasserstoffs.
g) Betätigung einer gesättigten Wasserstoffdiffusionselektrode im halogenhaltigen Elektrolyt.
h) Sinterung eines porösen Niederschlages durch längeres starkes Glühen.

8. Von diesem Gesichtspunkt aus werden weitere Eigenschaften, wie Sorption und Passivität des Platins, behandelt.

9. Ähnlich wie die neue Diffusionswasserstoffelektrode werden neue Halogendiffusionselektroden gebaut und beide zu einer Halogenwasserstoffkette verbunden, deren Spannungen gemessen werden.

10. Es wird die Abhängigkeit der Spannung der arbeitenden Wasserstoffhalogenkette von der Temperatur ermittelt und graphisch dargestellt.

11. Es wird nachgewiesen, daß sich bei der Betätigung der Wasserstoffhalogenketten im alkalischen Elektrolyt die Energie der Neutralisationswärme zwischen Säure und Basis nach der Thomson-Helmholtzschen Formel quantitativ elektromotorisch betätigt.

12. Es werden wissenschaftliche Verwendungen und die technische Bedeutung der neuen Elektroden besprochen.

Curriculum vitae.

Ich, Alfred Schmid, wurde am 29. Januar 1899 als zweiter Sohn des Chemikers Henri Schmid aus Glarus und dessen Ehefrau Sophie geborene Lipp in Mülhausen im Elsaß geboren. Nach Besuch der Vorschule des Gymnasiums und der oberen Realschule daselbst bis zur Erlangung des Einjährigenzeugnisses siedelte die Familie im Herbst 1913 nach Basel über, woselbst ich in die laufende zweite Klasse der oberen Realschule eintrat. Im Herbst 1916 wurde ich nach bestandener Reifeprüfung an der dortigen Universität immatrikuliert, wobei ich das Studium der Chemie wählte. Nach zwei Semestern erkannte ich die physikalische Chemie als das Gebiet meines zukünftigen Studiums. Nach Unterbrechung meiner chemisch-analytischen Arbeiten bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter durch die ersten physikalisch-chemischen Studien bei Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, wobei ich das neuerwählte Gebiet näher kennenlernen wollte, siedelte ich im Sommersemester 1919 an die Universität Genf über, woselbst ich meine rein chemischen Arbeiten fortsetzte. Dort hörte ich bei den Herren Durpac, Philippe Auguste Guye (†), Eugène Guye, und eine Einführung in die Thermodynamik bei Herrn A. Schidlof. Im Wintersemester desselben Jahres bestand ich in Basel das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Alsdann setzte ich meine Studien unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Rupe im organischen Laboratorium fort und beendigte die praktischen organischen Arbeiten im darauffolgenden Sommersemester 1920 in Heidelberg, wo ich bei den Herren A. Bernthsen, E. Knoevenagel (†), Fr. Krafft, Ph. Lenard, K. Ramsauer, R. Stollé und M. Trautz arbeitete und hörte. Im Herbst desselben Jahres bestand ich das organische Vorexamen, während ich im Winter das Vollpraktikumslaboratorium der physikalisch-chemischen Anstalt bei Herrn Prof. A. L. Bernoulli bezog und gleichzeitig die Stelle des ersten Unterrichtsassistenten bekleiden durfte, welcher Tätigkeit ich reiche Anregung verdanke. In dieser Zeit begann ich den experimentellen Teil dieser Arbeit. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, für seine stete Ermunterung und Hilfsbereitschaft, seine Ratschläge und sein warmes Interesse, mit dem er diese Arbeit begleitet hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Im Sommersemester 1921 sah ich mich wegen zu großer experimenteller Arbeit zu dieser Dissertation genötigt, die Assistentenstelle wieder aufzugeben. Die Arbeit fand an Ostern 1922 ihren Abschluß. In meinen Basler Semestern besuchte ich Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbuch, Hecke, Mohrmann, H. Rupe, O. Spieß, H. Veillon, L. Zehnder, H. Zickendraht und Unger.

Allen diesen Herren, sowie den Herren in den auswärtigen Semestern spreche ich meinen besten Dank aus.